CHIMINFORM DATA S.A.

Ianuarie 1997, vol.48
Chem. Abs.
RCBUAU 48 (1) - 1997
ISSN 0034 - 7752

E 1446
FF
8 000000 278845

REVISTA DE CHIMIE

1 '97

CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICĂ
UTILAJ CHIMIC
BIOTEHNOLOGIE
PROTECȚIA MEDIULUI
DIN ISTORIA CHIMIEI
MARKETING-MANAGEMENT

FONDATĂ ÎN ANUL 1949

OLTCHIM

RAMNICU - VALCEA

THE BEST IN CHEMICALS

Tel. 40-50/736101-5; 40-50/730001-5
Fax: 40-50/735030; 40-50/730877
Telex: 48271; 48272

UNITATE DE BAZĂ A CHIMIEI ROMÂNEŞTI, CU PESTE 30 DE ANI DE ACTIVITATE ÎN DOMENIU

* Unic producător în țară pentru 40 de produse într-o gamă de 78 de sortimente
* Valorifică superior clorura de sodiu, etilena și propilena, realizând produse chimice de calitate pentru piața internă și externă (Europa, Asia și Africa)
* Partener de încredere în afaceri cu peste 200 de firme din 54 de țări
* Cooperează cu cele mai mari firme din lume pentru formularea și condiționarea de pesticide

Produce:

- **hidroxid de sodiu (soluție 50%, solid și fulgi)**
- **policlorură de vinil suspensie (PVC-s)**
- **polieteri**
- **tiocoli polisulfidici**
- **oxoalcooli (octanol, *n*-butanol, *iso*-butanol)**
- **solvenți clorurați (percloretilenă, tetraclorură de carbon, clorură de etil, metil cloroform)**
- **apa oxigenată**
- **produse fitosanitare pentru agricultură (insecticide, fungicide, erbicide și acaricide)**
- **produse pentru tratarea semințelor**
- **produse avicole**
- **nutreţuri combinate şi furaje concentrate**
- **conserve din carne**
- **conserve din legume şi fructe**
- **băuturi răcoritoare**
- **concentrate din fructe**

ORSZÁGOS KÖZPONT KÖNYVTÁR

MINISTERUL INDUSTRIEI

REVISTA DE CHIMIE

București ◆ România

ianuarie 1997
vol. 48, pag. 1 - 94
Chem. Abs.:
RCBUAU 48 (1) 1 - 94 (1997)
ISSN 0034-7752

1

COLEGIUL DE REDACȚIE:

PETRU FILIP (președinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreședinte)

ALEXANDRU T. BALABAN, FLORIN BADEA, GEORGE E. BAIULESCU, ȘTEFAN DOGARU, PETER GLÜCK, IONEL HAIDUC, SILVIU ISTRĂTESCU, VALERIU V. JINESCU, DUMITRU MARGHITA, ADRIAN MĂGUREANU, MIHAI PARASCHIV, OLIVIU POPA, IOAN PREJMEREANU, CONSTANTIN ROIBU, RODICA VÎLCU, ION ZGÎIA,

PAUL GH. ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ (redactor șef); DOINA BARBOS (redactor de rubrică)

V.V. JINESCU	5-8	Unele aplicații ale principiului energiei critice în chimie și mecanochimie
SÎNZIANA ROȘCA , ANCA MARTON și S. ROȘCA	9-14	Reacții de substituție nucleofilă aromatică în solvenți aprotici dipolari. II. Reactivitatea *p*-nitrohalogenobenzenilor în reacția cu fenoxid de potasiu, în dimetilformamidă
FLORINA UNGUREANU , ADINA DUMITRAȘCU și C. ONISCU	15-20	Modelarea procesului de obținere a acetilditiocarbazinatului de potasiu
L. PAPAHAGI, R. AVRAM, I.CĂLINESCU și LAURA MONEA	21-25	Influența inhibitorilor în procesul de oxidare a *n*-alcanilor
D. NEGOIU, ANCA EMANDI, M. CĂLINESCU, T. ROȘU, RODICA MARCHIDAN și LIDIA PARUTA	26-32	Combinații complexe ale Fe (II), Fe(III), Co(II), Co (III) cu derivați ai arilidelor acidului 2-hidroxi-3-naftoic
VIRGINA COMAN , C.MĂRUȚOIU, G.MARCU și MIUȚA BRIE	33-39	Obținerea și caracterizarea silicagelului R modificat chimic IV. Silicagel R *n*-octadecil
N.D.TOTIR și MARIA ILEANA IONIȚĂ	40-44	Comportarea fotoelectrochimică a electrodului de nichel modificat cu amestec de metaloporfirine
O. RADOVICI și I. ROMAN	45-52	Influența alierii asupra comportării anodice a nichelului și superaliajelor cu baza nichel
C.D.TACĂ	53-57	Realizarea suspensiilor în recipiente sferice cu dispozitive de amestecare
MIHAELA MIHAI , V.VIMAN , CAMELIA VARGA și G.VÂTCĂ	58-62	Recuperarea Ag sub formă pulverulentă din soluții cianurice
ZENOVIA MOLDOVAN , LUMINIȚA VLĂDESCU și T.SANDU	63-67	Studiul sorbției elementelor Sc(III), Y(III) și La(III) cu ajutorul unei rășini cu proprietăți complexante
P. DUMITRIU și FELICIA BUTNARU	68-70	Determinarea acidului tereftalic din bis (2 hidroxietil)tereftalat
RODICA MANDEAL	71-77	Studiul utilizatorilor de informații și documente: nevoi și comportament

• Anunțuri 25 • Biotehnologie 78 • Cronică 52, 57, 87 • Index alfabetic de subiecte și autori 89 •

CONTENTS

V.V. JINESCU
Some Applications of the Critical Energy Principle in the Chemistry and Mecanochemistry Fields 5

SÎNZIANA ROȘCA , ANCA MARTON, S. ROȘCA
Aromatic Nucleophilic Substitution Reaction in Dipole Aprotic Solvents. II. *p*-Nitrohalogenobenzenes Reactivity during the Reaction with Potassium Phenoxide in Dimethylphormamide 9

FLORINA UNGUREANU , ADINA DUMITRAȘCU, C. ONISCU
Modelling the Potassium Acetyldithiocarbazinate Production Process 15

L. PAPAHAGI, R AVRAM, I.CĂLINESCU, LAURA MONEA
Inhibitors Influence in the *n*-Alkanes Oxidation Process 21

D. NEGOIU, ANCA EMANDI, M. CĂLINESCU, T. ROȘU, RODICA MARCHIDAN, LIDIA PARUTA
Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III) Complex Combinations with Derivatives of the 2-Hydroxy-3-Naphthoic Acid Arylides 26

VIRGINA COMAN , C.MĂRUȚOIU, G.MARCU, MIUȚA BRIE
Preparation and Characterization of the Chemically Modified R-Silicagel. IV. R *n*-Octadecil Silicagel 33

N.D.TOTIR, MARIA ILEANA IONIȚĂ
Photoelectrochemical Behaviour of the Nickel Electrode Photoelectrochemically Modified with Metalloporphyrines Mixture 40

O. RADOVICI, I. ROMAN
Alloying Influence upon the Anodic Behaviour of Nickel-Based Superalloys 45

C.D.TACĂ
Preparation of Suspensions in Spherical Receivers with Mixing Devices 53

MIHAELA MIHAI , V.VIMAN , CAMELIA VARGA, G.VÂTCĂ
Ag Recovery, in Powder Form, from Ceramic Solutions 58

ZENOVIA MOLDOVAN , LUMINIȚA VLĂDESCU, T.SANDU
A Study on Sc(III), Y(III) and La(III) Sorption by Means of a Resin Having Complex Properties 63

P. DUMITRIU, FELICIA BUTNARU
Terephthalic Acid Determination from bis(2-Hydroxyethyl)Terephthalate 68

RODICA MANDEAL
Study upon Information and Documents Users: Needs and Behaviour 71

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

SOMMAIRE

V.V. JINESCU
Quelques applications de l'énergie critique en chimie et mecanochimie 5

SÎNZIANA ROȘCA , ANCA MARTON, S. ROȘCA
Réactions de substitution nucléophyle aromatique dans solvents aprotiques dipolaires. II. Réactivité des *p*-nitrohalogenobenzènes dans la réaction à phénoxide de potassium dans diméthylformamide 9

FLORINA UNGUREANU , ADINA DUMITRAȘCU, C. ONISCU
Modelage du processus d'obtention d'acétyl dithiocarbazinate de potassium 15

L. PAPAHAGI, R AVRAM, I.CĂLINESCU, LAURA MONEA
Influence des inhibiteurs dans le processus d'oxydation des *n*-alcans 21

D. NEGOIU, ANCA EMANDI, M. CĂLINESCU, T. ROȘU, RODICA MARCHIDAN, LIDIA PARUTA
Combinaisons complexes du Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III) à dérivés des arylides de l'acide 2-hydroxy-3-naphthoïque 26

VIRGINA COMAN , C.MĂRUȚOIU, G.MARCU, MIUȚA BRIE
Obtention et caracterisation du silicagel R modifié chimique. IV. Silicagel R *n*-octadecile 33

N.D.TOTIR, MARIA ILEANA IONIȚĂ
Comportement photoélectrochimique de l'électrode de nickel modifié à mixture de métalloporphyrines 40

O. RADOVICI, I. ROMAN
Influence d'alliage sur le comportement anodique du nickel et des superalliages à base de nickel 45

C.D.TACĂ
Préparation des suspensions dans récipients sphèriques à dispositifs de mélangeage 53

MIHAELA MIHAI , V.VIMAN , CAMELIA VARGA, G.VÂTCĂ
Récupération d'Ag pulvérulent dans les solutions cyanuriques 58

ZENOVIA MOLDOVAN , LUMINIȚA VLĂDESCU, T.SANDU
Étude de la sorbtion des éléments Sc(III), Y(III) et La(III) à l'aide d'une résine à propriétés complexes 63

P. DUMITRIU, FELICIA BUTNARU
Détermination d'acide téréphtalique dans bis(2 hydroxyéthyl)téréphtalate 68

RODICA MANDEAL
Étude des utilisateurs d'informations et documents: nécessités et comportement 71

Les personnes desirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées a s`addresser à:
Revista de Chimie, R-77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

INHALT

V.V. JINESCU
Manche Anwendungen des Prinzips der kritischen Energie in der Chemie und Mechanochemie 5

SÎNZIANA ROȘCA , ANCA MARTON, S. ROȘCA
Reaktionen nukleophilischer aromatischer Substitution in aprotischen Dipollösemitteln
II. Reaktivität von *p*-Nitrohalogenbenzolen in Dimethylformamid 9

FLORINA UNGUREANU , ADINA DUMITRAȘCU, C. ONISCU
Modellierung des Prozesses zur Gewinnung von Kaliumazetyldithiokarbazinat 15

L. PAPAHAGI, R AVRAM, I.CĂLINESCU, LAURA MONEA
Einfluss von Inhibitoren im Oxydationsprozess von *n*-Alkanen 21

D. NEGOIU, ANCA EMANDI, M. CĂLINESCU, T. ROȘU, RODICA MARCHIDAN, LIDIA PARUTA
Komplexe Verbindungen von Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III) mit Derivaten von Aryliden der 2-hydroxy-3-naphtoischer Säure 26

VIRGINA COMAN , C.MĂRUȚOIU, G.MARCU, MIUȚA BRIE
Gewinnung und Charakterisierung von chemisch modifiziertem Silikagel R. IV. *n*-Oktodezilsilikagel R 33

N.D.TOTIR, MARIA ILEANA IONIȚĂ
Photoelektrisches Verhalten der mit Metalloporphyringemisch modifizierten Nikelelektrode 40

O. RADOVICI, I. ROMAN
Einfluss der Legierung auf das anodische Verhalten des Nikels und der Überlegierungen mit Nikelbasis 45

C.D.TACĂ
Herstellung von Aufschlämmungen in sphärischen Behältern mit Mischvorrichtungen 53

MIHAELA MIHAI , V.VIMAN , CAMELIA VARGA, G.VÂTCĂ
Rückgewinnung von pulverförmigem Silber aus Zyanidlösungen 58

ZENOVIA MOLDOVAN , LUMINIŢA VLĂDESCU, T.SANDU
Studie zur Sorption der Elemente Sc(III), Y(III) und La(III) mittels eines Harzes mit komplexen Eigenschaften 63

P. DUMITRIU, FELICIA BUTNARU
Bestimmung der Terephthalsäure aus bis(2 Hydroxyäthyl)tereohthalat 68

RODICA MANDEAL
Studium zu den Benützern von Informationen und Dokumenten: Bedürfnisse und Verhalten 71

Zwecks Kontaktaufnahme mit dem Verfasser wenden Sie sich bitte an:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

СОДЕРЖАНИЕ

В.В. ЖИНЕСКУ
Применение критической э́нергии в химии и механохимии 5

СЫНЗИЯНА РОШКА, АНКА МАРТОН, С. РОШКА
Ароматическое э́лектродонорное замещение в дипольярных апротических растворителях
II. Реактивность *p*-нитрогалогенбензолов в реакции с фенокисью калия, в диметилформамиде 9

ФЛОРИНА УНГУРЕАНУ, АДИНА ДУМИТРАШКУ, К. ОНИСКУ
Моделирование процесса получения апетилдитиокарбазината калия 15

Л. ПАПАХАДЖИ, Р. АВРАМ, И. КЭЛИНЕСКУ
Влияние ингивиторов в процессе окисления *n*-алканов 21

Д. НЕГОЙЮ, А. Э́МАНДИ, М. КЭЛИНЕСКУ, Т. РОШУ, РОДИКА МАРКИДАН, Л. ПАРУТА
Комплексные соединения Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III) с производными арилидов 2-окси-3-нафтойной кислоты 26

ВИРДЖИНИЯ КОМАН, К. МЭРУЦОЮ, Г. МАРКУ, МИУЦА БРИЕ
Получение и характеризование химическо модифицированного силикагеля R. 33
IV. Силикагель R *n*-октадецил

Н. ТОТИР, МАРИЯ ИОНИЦЭ
Фотоэ́лектрическое поведение э́лектрода никеля модифицированнцй с смесью металлопорфиринов 40

О. РАДОВИЧЬ, И. РОМАН
Влияние легирования на анодном поведении никеля и суперсплавов на основе никеля 45

К. ТАКЭ
Приготовление суспензии в сферических сосудов с мешалками 53

МИХАЭ́ЛА МИХАЙ, В. ВИМАН, КАМЕЛИЯ ВАРГА, Г. ВЫТКЭ
Рекуперация порошкообразного Ag в цианистых растворах 58

ЗЕНОВИЯ МОЛДОВАН, ЛУМИНИЦА ВЛЭ́ДЕСКУ, Т. САНДУ
Изучение сорбции э́лементов Sc(III), Y(III) и La(III) с помощью смолы с комплексообразованными характеристиками 63

П. ДУМИТРИУ, ФЕЛИЧИЯ БУТНАРУ
Определение терефталевой кислоты в бис (2гидроксиэ́тил) терефталате 68

РОДИКА МАНДЕАЛ
Изучение употребителей информаций и докементов: нужды и поведение 71

Желающие вступить в переписку с авторами могут обращаться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

VALERIU V. JINESCU

Unele aplicații ale principiului energiei critice în chimie și mecanochimie

C.Z.: 531:620 .93

One applies the principle of critical energy to mechanical and corrosion action superposition, in the case of corrosion fatigue. The obtained results are in good agreement with some experimental observations for corrosion fatigue. One obtained, as well, a generalised relation for the correlation between the quantities of gases, contained in mixture of gases, which may be adsorpted.

Suprapunerea efectelor solicitării mecanice și coroziunii

Este cunoscut faptul că datorită corodării se reduce durata de utilizare a pieselor metalice. Dacă acțiunea corozivă este simultană cu o acțiune de natură mecanică sau/și termică, atunci durata de utilizare a piesei scade, uneori drastic.

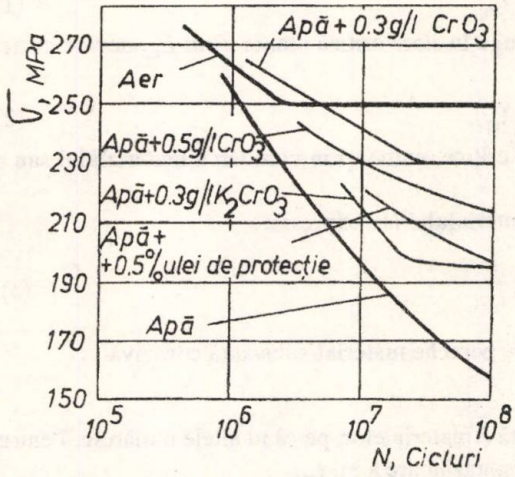


Fig. 1. Curbe Wöhler pentru un oțel de tip OLC 35 cu rezistență la tracțiune de 500 MPa supus coroziunii în apă [1]

Procesul de corodare aplicat unui material (corodabil) deformat remanent, în prealabil, este mai intens decât pentru materialul virgin. Cordoanele de sudură sunt, din acest motiv, mai puternic corodate decât materialul de bază. Durabilitatea lor, în aceleași condiții de corodare, este mai mică decât a materialului de bază cu aceeași compoziție.

Acțiunea simultană a mediului coroziv și a solicitărilor variabile este mult mai defavorabilă decât acțiunea lor succesivă [1]. În general, în mediul coroziv, rezistența la oboseală a materialelor corodabile scade continuu, fără a avea o valoare limită la un anumit număr de cicluri (10^6...10^8), așa cum se întâmplă la solicitarea metalelor în aer uscat (fig. 1). Apa reprezintă un mediu coroziv pentru metale, în raport cu aerul uscat (fig. 1). Apa sărată, mediu extrem de agresiv, reduce rezistența la oboseală a metalelor de 2 la 5 ori.

Pentru o epruvetă dintr-un oțel de tip 35Mn16 cu rezistența la rupere σ_r=700 MPa și limita de curgere σ_c=500 MPa, rezistența la oboseală cu ciclu alternant simetric,

$$\sigma_{-1} = \begin{cases} 380 \text{ MPa, în aer;} \\ 180 \text{ MPa, în mediu sărat;} \\ 90 \text{ MPa, în mediu sulfuros.} \end{cases}$$

Experimentele efectuate cu oțel carbon solicitat la oboseală în mediu de abur uscat au arătat că acesta din urmă nu reduce valoarea rezistenței la oboseală. În prezența aburului umed, sau în apă s-a ajuns la reducerea cu până la 20% a rezistenței la oboseală. Multe cazuri de rupere prematură a cazanelor,

Prof. dr. ing. VALERIU V. JINESCU, Universitatea Politehnica București, Facultatea de Inginerie Mecanică

tubulaturii schimbătoarelor de căldură, paletelor turbinelor, arborilor cu elice ale vapoarelor etc., sunt atribuite suprapunerii efectelor solicitării la oboseală și coroziunii ("corrosion fatigue") [2]. Durata de viață, la solicitare dată, se reduce datorită acțiunii corozive în timp.

În general, cu cât viteza de coroziune este mai mare, cu atât durata de utilizare a piesei la solicitare statică sau variabilă (oboseală) este mai mică [3]. Viteza procesului de corodare poate fi redusă prin adăugarea, în mediul coroziv alcalin, a unor substanțe pasivizante cum sunt, de exemplu, cromații și bicromații ($K_2Cr_2O_4$; $Na_2Cr_2O_7$ etc.), unele uleiuri etc. (fig. 1).

Acțiunea simultană a solicitării variabile și a hidrogenului atomic asupra unor oțeluri cu imperfecțiuni (dislocații, microfisuri...), prin micșorarea plasticității oțelului (atât la oțeluri carbon, cât și la oțeluri slab aliate și aliate de tipul oțelurilor austenitice cu 18% Cr și 8% Ni) a determinat micșorarea durabilității, îndeosebi la un număr redus de cicluri de solicitare [4].

Coroziunea poate determina formarea și propagarea fisurilor. În mediu coroziv fisuri de mărime subcritică se pot propaga la tensiune mecanică constantă în timp. Se obține fisurarea prin coroziune sub tensiune (stress corrosion cracking).

Toate cele prezentate mai sus reprezintă cazuri tipice de suprapunere a efectelor mecanice și chimice produse de tensiunile mecanice și de acțiunea corozivă a mediului în care se află piesa cercetată.

Acestora li se mai pot adăuga următoarele situații practic posibile: solicitare mecanică (statică sau variabilă) în condiții de fluaj și în mediu coroziv; solicitare mecanică a unui material cu fisuri inițiale în mediu coroziv și în condiții de fluaj (cu sau fără tensiuni remanente anterioare solicitării) etc.

În cele ce urmează se propune o metodă de suprapunere a efectelor pe baza principiului energiei critice [5].

Participația coroziunii la deteriorare

Prin corodare, materialul se deteriorează ireversibil. Din energia (de rezistență) capabilă a materialului, o parte se pierde prin corodare. Energia capabilă pierdută prin corodare, E_{cz}, este proporțională cu viteza de coroziune, v_c (mm/h sau mm/an) și cu durata t a acțiunii efective a agentului coroziv,

$$E_{cz} = K.(v_c.t), \tag{1}$$

unde K este o constantă pentru un caz dat. Materialul ajunge în stare critică atunci când E_{cz} devine critic, caz în care:

$$E_{cr} = K.(v_c.t_{cr}), \tag{2}$$

unde t_{cr}, este durata critică; ea corespunde atingerii stării critice, numai prin corodarea materialului sau a piesei considerate.

Rezultă că participația coroziunii la deteriorarea materialului are expresia:

$$P_{cz} = \frac{E}{E_{cz}} = \frac{t}{t_{cr}} \tag{3}$$

Pentru t_{cr} urmează a fi obținute valori pentru fiecare pereche material-substanță corozivă.

Participația totală

Unele substanțe micșorează capacitatea de rezistență a materialelor, pe când altele o măresc. Pentru un amestec de substanțe trebuie determinată valoarea corespunzătoare a lui t_{cr}.

La solicitarea variabilă într-un mediu coroziv, participația totală are expresia:

$$P_T = P_t(\sigma_m; \sigma_a; \tau_m; \tau_a) + P_{cz}, \tag{4}$$

în care primul termen reprezintă participația produsă de solicitarea variabilă în mediu necoroziv [6], iar P_{cz} se calculează conform relației (3). Starea critică se atinge pentru:

$$P_T = P_{cr} \leq 1$$

La solicitarea statică într-un mediu coroziv cu tensiuni normale și tangențiale, în general

$$P_T = \left(\frac{\sigma}{\sigma_{cr}}\right)^{\frac{1}{n}+1} + \left(\frac{\tau}{\tau_{cr}}\right)^{\frac{1}{m}+1} + \frac{t}{t_{cr}} \tag{5}$$

în care primii doi termeni reprezintă contribuția solicitării statice la deteriorarea materialului [7]; n și m exponenți în legea de comportare a materialului ($\sigma = M_\sigma \cdot \varepsilon^n$ și $\tau = M_\tau \cdot \gamma^n$), iar σ_{cr} și τ_{cr} - tensiuni critice corespunzătoare solicitării statice.

Cu $P_T = 1$ se obține că durata critică în prezența solicitării mecanice statice

$$t_{cr}(\sigma, \tau) = t_{cr}\left[1 - \left(\frac{\sigma}{\sigma_{cr}}\right)^{\frac{1}{n}+1} - \left(\frac{\tau}{\tau_{cr}}\right)^{\frac{1}{m}+1}\right] \tag{6}$$

se micșorează cu mărirea tensiunilor mecanice aplicate. Aici σ_{cr} și τ_{cr} reprezintă caracteristicile mecanice, statice, determinate în aer uscat (σ_c sau σ_r, respectiv τ_c sau τ_r).

Dacă materialul conține fisuri, atunci în relațiile precedente urmează a fi introdusă și participația acestora [8].

La solicitarea mecanică în condiții de fluaj, într-un mediu coroziv, se va introduce participația solicitării la fluaj, conform relațiilor din lucrarea [9].

Rezistența la oboseală în mediu coroziv

Se consideră o epruvetă într-un mediu coroziv, solicitată la oboseală alternant simetrică cu tensiuni normale. În acest caz, cu utilizarea rezultatelor obținute în lucrarea [6], din relațiile (3) și (4) se obține:

$$P_T = \left(\frac{\sigma_a}{\sigma_{-1}}\right)^{\frac{1}{n}+1} + \frac{t}{t_{cr}} \tag{7}$$

unde σ_a este amplitudinea tensiunii normale, iar σ_{-1} - rezistența la oboseală cu ciclu alternant simetric (în absența acțiunii corozive).

Se poate scrie că:

$$P_T = \left(\frac{\sigma_a}{\sigma_{-1,cz}}\right)^{\frac{1}{n}+1} \tag{8}$$

în care $\sigma_{-1,cz}$ este rezistența la oboseală în mediu coroziv. Din egalarea relațiilor (7) și (8) se obține:

$$\sigma_{-1,cz} = \frac{\sigma_{-1}}{\left[1 + \left(\frac{\sigma_{-1}}{\sigma_a}\right)^{\alpha} \cdot \frac{t}{t_{cr}}\right]^{1/\alpha}} \tag{9}$$

în care $\alpha = \frac{1}{n} + 1$. Rezistența la oboseală într-un mediu coroziv depinde de interacțiunea chimică material-mediu coroziv (t_{cr}), de rezistența la oboseală în aer uscat (σ_{-1}), precum și de particularitățile solicitării mecanice (σ_a) și chimice (t).

În cazul unei solicitări sinusoidale cu N cicluri de solicitare efectivă cu frecvența f, în relația (9) se poate face substituția $t = N / f$.

Din relația (9) se observă că $\sigma_{-1,cz}$ se micșorează continuu odată cu creșterea numărului ciclurilor de solicitare. Ca urmare, curba Wöhler, așa cum s-a constatat și experimental [1,2], nu mai tinde către o asimptotă orizontală la solicitarea la oboseală în mediu coroziv, ci tinde către valori $\sigma_{-1,cr}$ din ce în ce mai mici, odată cu creșterea numărului ciclurilor de solicitare, N.

Aplicații în chimie

Se consideră procesul de adsorbție a unor componente dintr-un amestec de gaze de către o substanță oarecare. De exemplu, la adsorbția etanului și a etilenei pe cărbune activ, ecuația izotermei adsorbției este o relație lineară de forma [10]:

$$\frac{N_1}{N_{1,max}} + \frac{N_2}{N_{2,max}} = 1, \tag{10}$$

în care N_1, N_2 reprezintă cantitatea de etan, respectiv de etilenă, adsorbită din amestecul de gaze; $N_{1,max}$, $N_{2,max}$ - cantitatea maximă de etan, respectiv etilenă, care poate fi adsorbită (în cazul acesta pe cărbune activ).

Relația de mai sus reprezintă, de fapt, suma participațiilor celor două gaze în procesul de adsorbție. Dacă se pune problema adsorbției a n gaze, relația de mai sus poate fi generalizată. Cu considerarea principiului energiei critice se poate scrie:

$$\sum_{j=1}^{n} P_j = 1 \tag{11}$$

în care:

$$P_j = \frac{N_j}{N_{j,max}} \tag{11.1}$$

este participația gazului j în procesul de adsorbție. În concluzie, adsorbția nu se face oricum, ci cu respectarea legii participațiilor, în forma ei particulară (11).

În cazul unui proces de adsorbție care decurge după o lege neliniară, participația gazului j se scrie sub forma generală

$$P_j = \left(\frac{N_j}{N_{j,max}}\right)^{\alpha} \tag{11.2}$$

în care $\alpha \neq 1$ depinde de valoarea exponentului din legea funcție de putere care guvernează procesul de adsorbție.

O tratare analoagă se poate aplica și altor procese, cum sunt de exemplu absorbția, chemosorbția ș.a.

Concluzii

Prin aplicarea principiului energiei critice, în general, este posibilă suprapunerea efectelor unor solicitări (sau acțiuni) exterioare de natură sau de tipuri diferite, asupra unor materiale cu comportare liniară sau neliniară.

În lucrarea de față, prin aplicarea principiului energiei critice, s-a analizat suprapunerea efectelor solicitărilor mecanice și coroziunii. S-a obținut relația generală (9) pentru rezistența la oboseală în mediu coroziv. Pentru procese de adsorbție s-a obținut relația generală (11), în care exponentul din expresia participației depinde de legea care guvernează procesul de adsorbție.

Bibliografie

1. RUSU, O., TEODORESCU, M. și LAȘCU, S.N., Oboseala materialelor, **1**, Ed. Tehnică, București, 1992
2. HARVEY, J.F., Theory and Design of Pressure Vessels, Second Edition, Reinhold Comp., New York, 1974
3. SPÄHN, H., Chem. Eng. Tech., **2**, 1980, p. 89
4. LITVIN, V.V. și CIAEVSKII, M.I., Himiceskoe i naftianoe mașinostroenie, nr. 6, 1982, p. 23
5. JINESCU, V.V., Rev. Chim. (București), **35**, nr. 9, 1984, p. 858
6. JINESCU, V.V., Rev. Chim. (București), **40**, nr. 1, 1989, p. 62 și nr. 7, 1989, p. 622
7. JINESCU, V.V., Rev. Chim. (București), **41**, nr. 5-6, 1990, p. 409 și nr. 7-8, 1990, p. 541
8. JINESCU, V.V., Rev. Chim. (București), **41**, nr. 3, 1990, p. 209 și nr. 4, 1990, p. 305
9. JINESCU, V.V., Rev. Chim. (București), **41**, nr. 9, 1990, p. 677 și nr. 10, 1990, p. 769
10. SZIRMAY, L., Trans. of the Inst. Chem. Eng., **56**, nr. 2, 1978

Intrat în redacție: 17 XII 1996

SINZIANA ROȘCA
ANCA MARTON
SORIN ROȘCA

Reacții de substituție nucleofilă aromatică în solvenți aprotici dipolari

II. Reactivitatea *p*-nitrohalogenobenzenilor în reacția cu fenoxid de potasiu, în dimetilformamidă

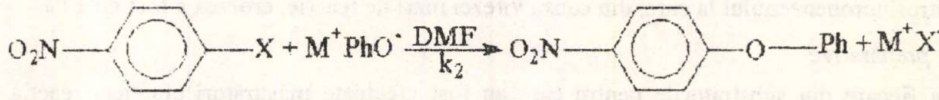
C.Z.: 547.539

Starting from second-order rate constants, experimentally derived for "initial" rates of potassium phenoxide and p-nitrohalogenobenzenes (k_2^{obs}) measured for at least two different concentrations of potassium phenoxide, the real second-order rate constants (k_2^{real}) for the reaction of "free" phenoxide (dissociated from ion pairs) and organic halide, were calculated.

This procedure was applied for the series of p-nitrohalogenobenzenes (halogen≡F,Cl,Br,I) and a sequence of reactivities F>>Br>Cl>I was established.

The real values of the second-order rate constants - first reported here- were useful in deduction of the reaction mechanism that was proved to be a typical SN_2Ar one.

Într-o lucrare anterioară [1] s-a arătat că reacția *p*-nitrohalogenobenzenilor cu fenoxizi alcalini, în dimetilformamida (1), prezintă o serie de particularități cinetice care conduc la concluzia că specia nucleofilă reactivă este ionul fenoxid "liber", format prin disocierea parțială din perechi de ioni, conform echilibrului (2):



(1)

X= Cl, Br
M= Li, Na, K

$$M^+PhO^- \underset{}{\overset{K}{\rightleftharpoons}} M^+ + PhO^- \qquad (2)$$

Conform acestui model cinetic între constanta de ordinul doi reală a vitezei de reacție (k_2^{real}) și constanta de ordinul doi observată experimental (k_2^{obs}) există relația simplă (3):

$$k_2^{real} = k_2^{obs} / \alpha \qquad (3)$$

(în care α este gradul de disociere din perechi de ioni, conform echilibrului (2)).

În lucrarea de față este prezentată o metodă de deducere a valorii k_2^{real} și a constantei K a echilibrului (2) din măsurători cinetice. Pe această bază este dedusă reactivitatea *p*-nitrohalogenobenzenilor (halogen: fluor, clor, brom, iod) prin determinarea valorilor k_2^{real} ale fiecăruia din aceste substraturi.

Ing. SINZIANA ROȘCA, ing. ANCA MARTON și prof.dr.ing. SORIN ROȘCA, Universitatea București, Facultatea de Chimie Industrială

Partea experimentală

Materiale

Fenoxidul de potasiu. A fost preparat și purificat după o procedură descrisă anterior [1]. Conținutul de fenoxid de potasiu determinat acidimetric a fost de minimum 99,5%.

p-Nitroclorobenzenul (p.t. 84°; lit. [2] 84°);

p-Nitrobromobenzenul (p.t. 126,5°; lit. [3] 126,5-127°) au fost reactivi p.a. (Merck) recristalizați din etanol înainte de utilizare;

p-Nitrofluorobenzenul a fost preparat prin descompunerea fluoboratului de diazoniu adaptând o procedură descrisă în literatura [4]. Soluția de clorură de *p*-nitro-benzendiazoniu, rezultată prin diazotarea a 22 g (0,16 moli) *p*-nitroanilină cu 12 g (0,17 moli) nitrit de sodiu, se adaugă cu agitare și răcire peste o soluție de acid fluoboric, preparată din 10 g (0,16 moli) acid boric și 21,5 g (0,62 moli) soluție 60% de acid fluorhidric. Fluoroboratul de diazoniu se filtrează și, după spălare cu metanol și uscare, se descompune prin încălzire. Se obțin 10,2 g (randament 45%) produs cristalizat cu p.t. 26° (lit. [5] 27°) după recristalizare repetată din etanol;

p-Nitroiodobenzenul a fost preparat din sarea de diazoniu a *p*-nitroanilinei prin tratare cu iodura de potasiu, adaptând o procedură descrisă în literatură pentru acidul iodobenzoic [6]. Din 10 g (0,072 moli) *p*-nitroanilină în 32 ml acid clorhidric concentrat și 5,2 g (0,075 moli) nitrit de sodiu, a fost obținută sarea de diazoniu. La aceasta s-a adăugat o soluție de 15 g (0,09 moli) iodură de potasiu în 50 ml apă la rece și sub agitare. Precipitatul format a fost filtrat și, după spălarea cu o soluție alcalină, a fost recristalizat din alcool. S-au obținut 10 g produs (randament 60%) cu p.t. 173° (lit. [7] 172-173°).

Dimetilformamida (DMF) a fost purificată prin uscare și distilare conform procedurii descrise anterior [1].

Măsurători cinetice

Măsurătorile cinetice au fost efectuate la temperatura de 25±0,05° urmând procedura descrisă anterior [1]. Au fost deduse constante de ordinul doi pentru viteze "inițiale" (conversii de 10-15%). Aceste constante de viteză experimentale, k_2^{obs}, au fost calculate pe baza relației (4):

$$\text{viteza} = k_2^{obs}[ArX]_o[KOPh]_o \qquad (4)$$

în care $[ArX]_o$ și $[KOPh]_o$ sunt concentrațiile inițiale de *p*-nitrohalogenobenzen și respectiv fenoxid de potasiu. Conversia a fost determinată prin dozarea acidimetrică a fenoxidului de potasiu. În cazul reacțiilor cu *p*-nitroclorobenzen și *p*-nitrobromobenzen măsurătorile au fost repetate prin dozarea potențiometrică a ionilor de halogenură. Rezultatele în probe paralele au fost reproduse în limitele unei erori de ±2% cu excepția *p*-nitrofluorobenzenului la care, din cauza vitezei mari de reacție, eroarea a fost de ±7%.

Experimente preparative

Pentru fiecare din substraturile pentru care au fost efectuate măsurători cinetice, reacția a fost efectuată în paralel și scop preparativ, obținând în toate cazurile ca produs *p*-nitrodifenileter așa cum s-a menționat și în lucrarea precedentă [1].

Rezultate și discuții

a. Calculul constantelor de ordinul doi reale (k_2^{real})

În tabelul 1 sunt prezentate valorile constantei de ordinul doi experimentale pentru reacția (1), deduse din măsurători ale vitezei inițiale [8], pentru diferite concentrații ale fenoxidului de potasiu cuprinse între circa 0,7 și $3{,}7.10^{-2}$ mol.l^{-1}. Cum era de așteptat, constantele experimentale variază cu concentrația totală de fenoxid de potasiu, fiind cu atât mai mici cu cât această concentrație este mai mare. Acesta reflectă fidel scăderea gradului de disociere α la mărirea concentrației de fenoxid de potasiu conform echilibrului (2).

Din datele prezentate în tabelul 1 este posibil să se deducă valoarea constantei reale de ordinul doi în reacția (1'):

$$Ar—X+PhO^- \xrightarrow{k_2^{real}} Ar—O—Ph+X^- \qquad (1')$$

Metoda, aplicată pentru prima oară de Weaver și Hutchinson [9] la reacția tosilaților de metil cu halogenuri de litiu în DMF, se întemeiază pe următorul raționament:

Dacă în relația (3) se introduce expresia dedusă pentru α din aplicarea legii diluției la echilibru (2) se obține expresia (5):

$$k_2^{real} = \frac{k_2^{obs} C}{\frac{1}{2}(-K + \sqrt{K^2 + 4KC})} \quad (5)$$

în care K este constanta echilibrului (2) iar C este concentrația totală de fenoxid alcalin (în experimentele 1-8 din tabelul 1, $C=[KOPh]_o$).

Tabelul 1

CONSTANTA k_2^{obs} (VITEZA "INIȚIALĂ") PENTRU REACȚIA
$Ar\text{-}X + K^+PhO^- \longrightarrow Ar\text{-}O\text{-}Ph + K^+X^-$ (DMF; 25°)
$[Ar\text{-}X]_o = 3{,}06.10^{-2}$ mol.l^{-1}

Nr. exp.	X	$[KOPh]_o$, mol.l^{-1}	$k_2^{obs}.10^3$, l.mol^{-1}s^{-1}	$k_2^{real}.10^3$, l.mol^{-1}s^{-1}	
1	Cl	$0{,}65.10^{-2}$	5,4	7,4	Medie 7,5±0,1
2*	Cl	$1{,}60.10^{-2}$	4,5	7,7	
3	Cl	$2{,}20.10^{-2}$	3,9	7,4	
4*	Cl	$3{,}74.10^{-2}$	3,3	7,5	
5	Br	$1{,}10.10^{-2}$	9,8	15,2	Medie 15,0±0,3
6*	Br	$1{,}61.10^{-2}$	9,0	15,4	
7	Br	$2{,}31.10^{-2}$	7,6	14,6	
8*	Br	$3{,}70.10^{-2}$	6,6	14,9	

*) Valori raportate în ref. [1]

Problema constă în a determina simultan valorile K și k_2^{real}, ceea ce în principiu este posibil dacă sunt cunoscute valorile k_2^{obs} pentru cel puțin două concentrații C, diferite, ale fenoxidului alcalin. Pentru rezolvare s-a recurs la o metodă grafică în care se reprezintă, pentru diferite valori arbitrare date lui K, valorile reciproce ale mărimii k_2^{real}, calculate conform expresiei (5); făcând această reprezentare pentru două concentrații C, se obțin două curbe diferite care se intersectează. Abscisa corespunzătoare punctului de intersecție trebuie să fie valoarea adevărată pentru K. Folosind datele experimentale din tabelul 1 (coloanele $[KOPh]_o=C$ și k_2^{obs}) se determină în acest mod, pentru disocierea fenoxidului de potasiu în DMF, la 25°C, o valoare a constantei de echilibru $K=1{,}3.10^{-2}$ mol.l^{-1}.

Odată cunoscută această valoare, se poate calcula conform expresiei (5) valoarea constantei k_2^{real}. Ultima coloană din tabelul 1 în care sunt prezentate aceste valori confirmă pe deplin faptul că cinetica reacțiilor studiate este într-adevăr de ordinul întâi în raport cu ionul de fenoxid "liber". Valorile medii ale vitezelor specifice reale (k_2^{real}) sunt $7{,}5\pm0{,}1.10^{-3}$ l.mol^{-1}s^{-1} pentru *p*-nitroclorobenzen și respectiv $15{,}0\pm0{,}3.10^{-3}$ l.mol^{-1} s^{-1} pentru *p*-nitrobromobenzen.

Constantele de ordinul doi reale ilustrează o creștere deosebită a reactivității compușilor studiați, în DMF față de solvenții protici. Deși o comparație directă nu este posibilă (pentru solvenții protici lipsesc măsurători la temperaturi atât de scăzute) prelucrarea unor date existente în literatură duce la concluzia că reacția studiată este de circa 10^5 ori mai rapidă în DMF decât în metanol [10].

Fără a avea la dispoziție valori k_2^{real} pentru alți solvenți aprotici, se poate face o comparație cu vitezele de reacție în DMSO: la temperatura de 25° pentru *p*-nitroclorobenzen viteza de reacție în DMF este aproape de 4 ori mai mare decât în DMSO ($k_2^{obs}=2{,}0.10^{-3}$l.mol^{-1}s^{-1} [11]). Aproximativ același raport se păstrează și în cazul substratului *p*-nitrobromobenzen la care în DMSO $k_2^{obs} = 3{,}4.10^{-3}$ l.mol^{-1}s^{-1} [11].

Concordanța bună între valorile k_2^{real} pentru seturile de experiențe 1-4 și respectiv 5-8 din tabelul 1 ilustrează corectitudinea modelului cinetic admis, precum și faptul că precizia de determinare a valorii K este bună.

Din datele cinetice prezentate rezultă că pentru concentrații $0,7.10^{-2}$-$3,7.10^{-2}$ mol.l^{-1}, fenoxidul de potasiu prezintă, în DMF, la 25°, grade de disociere cuprinse între 70% și 44%. Această concluzie este confirmată de măsurători ale gradului de disociere din date conductometrice, efectuate după metoda descrisă în literatură [12]. Rezultatele prezentate în tabelul 2 ilustrează o concordanță care la prima vedere ar putea să apară surprinzător de bună dacă se are în vedere faptul că valoarea $\alpha_{conduct}$, este dedusă din activitatea ionilor, iar $\alpha_{cinetic}$ din concentrații, conform expresiei (5). În realitate Weaver și Hutchinson au demonstrat că expresia (5) este independentă de factorii de activitate, ca urmare a unor simplificări logice pentru un anumit domeniu de concentrații [9].

Tabelul 2

VALORI ALE GRADULUI DE DISOCIERE AL K^+PhO^- DIN DETERMINĂRI CINETICE ȘI CONDUCTOMETRICE (DMF; 25°)

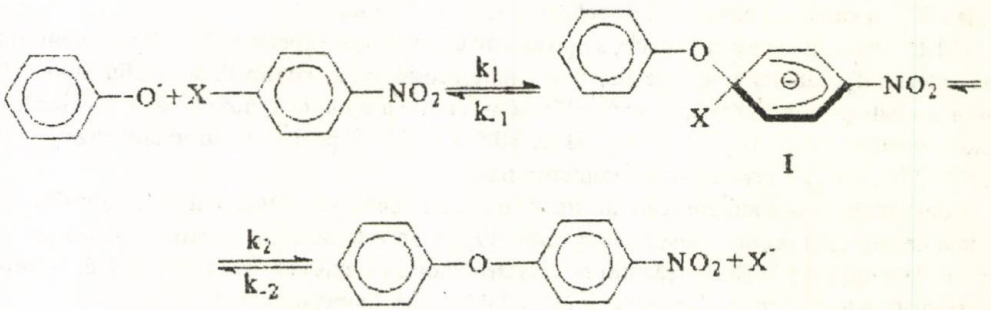
$[K^+PhO^-]$ mol.l^{-1}	$0,65.10^{-2}$	$1,6.10^{-2}$	$3,70.10^{-2}$
$\alpha_{cinetic}$	0,73	0,58	0,44
$\alpha_{conduct}$	0,75	0,57	0,42

Măsurătorile conductometrice efectuate au furnizat și o confirmare a ipotezei emise pe baza determinărilor cinetice la conversii mari, potrivit căreia constanta de disociere a fenoxidului (K) și respectiv a bromurii de potasiu (K') se afla în raportul $K<K'$ [1]. Din măsurătorile conductometrice rezultă pentru bromura de potasiu o valoare $K'=3,1.10^{-2}$ mol.l^{-1} care într-adevăr este mai mare decât valoarea $K=1,3.10^{-2}$ mol.l^{-1} dedusă pentru fenoxidul de potasiu în aceleași condiții.

b. Reactivitatea p-nitrohalogenobenzenilor

Utilizând metoda descrisă în paragraful de mai sus a fost posibilă determinarea valorilor pentru k_2^{real} în cazul tutror substraturilor din seria *p*-nitrohalogenobenzenilor în care halogen ≡ F, Cl, Br, I. Valorile determinate sunt prezentate în tabelul 3, fiecare din acestea fiind deduse din 3-4 măsurători de viteze "inițiale" la valori diferite pentru concentrația fenoxidului de potasiu, C, cuprinse între 10^{-2}- 3.10^{-2} mol.l^{-1}.

O primă observație importantă, ce se desprinde din tabelul 3, privește secvența de reactivitate F>>Br,Cl,I. Acest fapt este caracteristic reacțiilor care decurg prin mecanismul adiție-eliminare (SN_2-Ar) [11,13-16] și în consecință constituie un argument important pentru încadrarea reacției în acest mecanism general, formulat în schema (6).



(6)

Conform mecanismului (6) în care I este un intermediar instabil*), se poate deduce, neglijând k_{-2}, pentru constanta globală a reacției expresia (7):

*) Toate detaliile reacției studiate pledează pentru faptul că nu există o acumulare a unui intermediar de tip I în cursul reacției.

$$k_2^{real} = k_1 k_2 / (k_{-1} + k_2) \quad (7)$$

Pentru discuția care urmează este util a privi membrul 2 al expresiei (7) ca un produs

$$k_1 \frac{k_2}{k_{-1} + k_2}$$

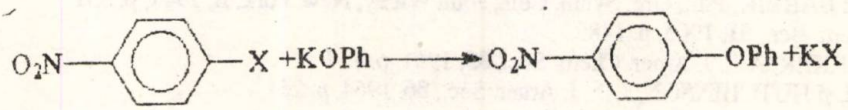
Mobilitatea relativă a halogenilor redată de tabelul 3 (F>>Cl>I) pune în evidență importanța termenului k_1 pentru definirea reactivității, indicând că, în principal, această etapă este determinantă de viteză. Reactivitatea mult mai mare a fluorului se explică prin stabilizarea pe care o conferă intermediarului I datorită efectului său inductiv puternic atrăgător de electroni.

O a doua observație, ce decurge din tabelul 3, privește inversarea de reactivitate Br>Cl prin care reacția de față, fără a fi singura excepție (vezi de exemplu [11, 14-16]), se deosebește de regula generală a mobilității halogenilor în reacția SN_2Ar în solvenți aprotici și care este F>>Cl>Br>I. O explicație probabilă a acestei comportări este oferită de examinarea termenului $k_2 / (k_{-1} + k_2)$ din expresia (7).

Dacă valorile k_{-1} și k_2 sunt relativ apropiate ca mărime, atunci valoarea k_2 are o pondere bine precizată în stabilirea lui k_2^{real}. Se poate prevedea ca în DMF, valoarea k_2 trebuie să crească în seria halogenilor de la F la I nu numai din cauza scăderii energiilor de legătură C-X, dar și ca urmare a creșterii capacității de a fi solvatați, mai mare la anionii grei. În acest sens se poate presupune că la trecerea de la *X*=Cl la *X*=Br efectul produs de micșorarea constantei k_1 este depășit de creșterea lui $k_2 / (k_{-1} + k_2)$.

Tabelul 3

CONSTANTA DE ORDINUL DOI (k_2^{real}) ÎN REACȚIA



(DMF; temp. 25°)

X	$k_2^{real}.10^3$, $l.mol^{-1}s^{-1}$	Viteze relative, *I*=1
F	150±10	40
Cl	7,5±0,1	2
Br	15,0±0,3	4
I	3,7±0,1	1

Rezultatele din tabelul 3 furnizează și o altă observație care merită a fi pusă în evidență: deși este clar că reactivitatea maximă o au compușii fluorurați, este remarcabil faptul că și reactivitatea celorlalți derivați halogenați se păstrează la un nivel foarte ridicat. Ne vom referi în primul rând la compușii clorurați, având în vedere că din punct de vedere al aplicațiilor în scop preparativ, aceștia prezintă cel mai mare interes. După cum rezultă din tabelul 3, compușii clorurați reacționează în DMF de numai cca 20 ori mai încet decât cei fluorurați ceea ce reprezintă o diferență marcantă de comportare în raport cu felul cum se desfășoară reacțiile de același tip în solvenți protici. Pentru ilustrarea comparației vom arăta că în reacția 2,4-dinitrohalogenobenzenilor cu *p*-nitrofenoxid de potasiu, în MeOH, reactivitatea compușilor clorurați scade de 3160 ori în comparație cu cei fluorurați; în reacția *p*-nitrohalogenoderivaților cu metoxid de sodiu în MeOH reactivitatea scade de la F la Cl de 2000-4000 ori [17]; în literatură există numeroase alte exemple în același sens [13].

"Nivelarea" reactivității în DMF pune în evidență acțiunea solventului aprotic dipolar în etapa determinantă de viteză (k_1): fără îndoială creșterea vitezei acestei etape se datorează în mare măsură solvatării mai puternice a stării de tranziție (anion voluminos, cu sarcina difuzată) în raport cu cea a reactantului (anion mic). Astfel se exemplifică creșterea globală a reactivității care, după cum s-a arătat pentru derivații clorurați în reacția studiată aici, este de ordinul 10^5 în DMF față de MeOH [1].

Concluzii

Pornind de la valorile experimentale ale constantei de ordinul doi pentru viteze "inițiale" (k_2^{obs}) măsurate la cel puțin două valori ale concentrației inițiale de fenoxid de potasiu se pot deduce simultan valorile constantei echilibrului de disociere din perechi de ioni a fenoxidului de potasiu și valoarea constantei reale de ordinul (k_2^{real}) pentru reacția ionului fenoxid cu *p*-nitrohalogenobenzen.

Pe această bază au fost deduse, pentru prima oară, constante de ordinul doi reale ale *p*-nitrohalogenobenzenilor (halogen ≡ F, Cl, Br, I) și s-a stabilit o secvență a reactivității F>>Br>Cl>I.

Cunoașterea unor valori reale ale constantelor de viteză permite o discuție pertinentă a mecanismului care este de tip SN_2Ar.

Bibliografie

1. ROȘCA, S., MARTON, A. și ROȘCA, S., Rev. Chim. (București), **47**, nr. 12, 1996, p. 1127
2. HANKE, R., Am. Soc., **45**, 1914, p. 1329
3. BAMKOLE, T. O., HIRST, J. și UDOESSIEN, E.I., J. Chem. Soc., Perkin **II**, 1973, p. 2114
4. FLOOD, D.T., Org. Synth. Coll., John Willey, New York, **II**, 1947, p. 295
5. SCHIEMANN, G. și PILLARSKY, R., Chem. Ber., **62**, 1929, p. 3040
6. JOHNSON, J.R. și BARRIK, P.L., Org. Synth. Coll., John Willey, New York, **II**, 1947, p. 351
7. BAEYER, A., Chem. Ber., **51**, 1905, p. 1489
8. MILLER, J. și PARKER, A.J., J. Amer. Chem. Soc., **83**, 1961, p. 117
9. WEAWER, W. M. și HUTCHINSON, J.D., J. Amer. Soc., **86**, 1964, p. 261
10. PARKER, A.J., J. Chem. Soc., 1961, p. 1328
11. BARTOLI, G., CIMINALE, F. și TODESCO, P.E., J. Org. Chem., **40**, 1975, p. 872
12. WEISSBERGER, A., Technique of Organic Chemistry, Interscience, New York, **8**, 1963
13. MILLER, J., Aromatic Nucleophilic Substitution, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam, 1968
14. BARTOLI, G. și TODESCO, P.E., Tetrahedron Letters, 1968, p. 4867
15. RITCHIE, C.D. și SAWADA, M., J. Amer. Chem. Soc., **99**, 1977, p. 3754
16. BARTOLI, G., TODESCO, P.E. și FIURENTINO, M., J. Amer. Chem. Soc., **99**, 1977, p. 6874
17. BOLTO, B.A., LIVERIS, M. și MILLER, J., J. Chem. Soc., 1956, p. 750

Intrat în redacție: 26 IV 1996

FLORINA UNGUREANU
ADINA DUMITRAȘCU
CORNELIU ONISCU

Modelarea procesului de obținere a acetilditiocarbazinatului de potasiu

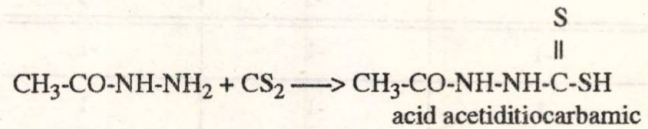
C.Z.: 547.288.3

This paper presents the results of the study concerning the ADTC obtaining process. A regression equation was proposed to express the correlation between the process performance and the independent variables influencing the process, i.e. time, molar ratio CS_2/ACH and molar ratio KOH/ACH. The optimal values of the most important regression coefficients and of the performance were obtained optimizing the regression equation. The spatial representations of the regression equation and the dependence of productivity versus independent variables were drawn.

Acetilditiocarbazinatul de potasiu (ADTC) este un intermediar de bază utilizat într-o serie de sinteze organice fine. Performanța procesului de obținere a acestui intermediar, precum și puritatea sa influențează în mare măsură randamentul sintezelor fine în care este utilizat, precum și calitatea produselor rezultate din aceste sinteze. Din aceste motive, lucrarea urmărește stabilirea condițiilor optime de obținere a ADTC.

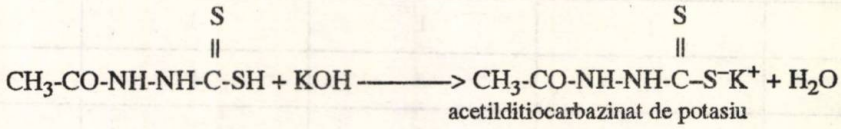
Partea experimentală

ADTC se obține prin reacția dintre acetilhidrazină și sulfură de carbon în mediu de metanol, în prezența hidroxidului de potasiu, la temperatura mediului ambiant.



$$CH_3\text{-}CO\text{-}NH\text{-}NH_2 + CS_2 \longrightarrow CH_3\text{-}CO\text{-}NH\text{-}NH\text{-}C(=S)\text{-}SH$$

acid acetiditiocarbamic



$$CH_3\text{-}CO\text{-}NH\text{-}NH\text{-}C(=S)\text{-}SH + KOH \longrightarrow CH_3\text{-}CO\text{-}NH\text{-}NH\text{-}C(=S)\text{-}S^-K^+ + H_2O$$

acetilditiocarbazinat de potasiu

În vasul de reacție, prevăzut cu agitare și manta de răcire, se introduce metanol peste care se adaugă acetilhidrazină (raport molar metanol/acetilhidrazină 6/8). Se agită până la omogenizarea masei de reacție după care, menținând temperatura între 15-20°C, se adaugă soluția de hidroxid de potasiu 40% și sulfura de carbon în picături. După adăugarea reactanților se continuă agitarea timp de două ore menținând temperatura între 15-20°C. În final, cristalele de ADTC, insolubile în mediul de reacție, se separă prin filtrare, se spală pe filtru cu cantități mici de metanol răcit la 0°C și se usucă la 40-45°C [1].

Ing. FLORINA UNGUREANU, ing. ADINA DUMITRAȘCU și prof.dr.ing. CORNELIU ONISCU,
Universitatea Tehnică "Gh.Asachi", Iași, Facultatea de Chimie Industrială

Rezultate şi discuţii

Studiul modelării procesului de obţinere a ATDC urmăreşte stabilirea corelaţiei dintre performanţa procesului şi variabilele ce influenţează semnificativ obţinerea rentabilă a acestui produs: raport molar sulfură de carbon - acetilhidrazină, raport molar hidroxid de potasiu-acetilhidrazină şi timp de reacţie.

În acest scop s-a abordat un program factorial de experimentare prin modificarea simultană a factorilor angajaţi în desfăşurarea procesului. Experimentarea factorială face posibilă estimarea efectelor parametrilor şi a interacţiunilor dintre ei prin formularea ecuaţiei ce descrie performanţa procesului sub forma unui polinom multivariabil. Ecuaţia generală propusă pentru acest proces are următoarea formă:

$$y = a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + a_{23}x_2x_3 \quad (1)$$

unde:

y este răspunsul (randamentul în ADTC pentru că nu există procese secundare) procesului,

a_j, a_{jk} - coeficienţi de regresie, cu $j,k = 1...3$;

x_j - variabilele cod (corespunzătoare semnificaţiei din tabelul 1), cu j=1...3.

Valorile fiecărei variabile au fost selectate conform testelor preliminare şi în domeniul considerat ca fiind regiune optimă pentru sinteza ADTC.

Tabelul 1

CODIFICAREA ŞI NIVELELE VARIABILELOR INDEPENDENTE

Variabilă proces	Cod	Valori reale ale nivelurilor codificate			Interval
		-1	0	1	
Raport molar CS_2/ACH	x_1	1,1	1,2	1,3	0,1
Raport molar KOH/ACH	x_2	0,9	1,0	1,1	0,1
Durată (minute)	x_3	60	90	120	30

Tabelul 2

MATRICEA DE PLANIFICARE A EXPERIMENTULUI

Număr experiment	Factor codificat			y_{exp}, %
	x_1	x_2	x_3	
1	-1	-1	-1	75,72
2	1	-1	-1	78,69
3	-1	1	-1	75,00
4	1	1	-1	86,20
5	-1	-1	1	76,51
6	1	-1	1	79,40
7	-1	1	1	79,25
8	1	1	1	87,47
9	0	0	0	81,05
10	0	0	0	81,35
11	0	0	0	81,48
12	0	0	0	80,98

Strategia experimentală adoptată pentru a estima suprafața de răspuns este un program central compus, rotabil de ordin 3 și în conformitate cu acesta s-au obținut valorile *y* reprezentând răspunsul real al sistemului (tabelul 2). Similitudinea valorilor obținute pentru performanța procesului la determinările din centrul programului indică faptul că metoda experimentală abordată este exactă.

Pentru a găsi forma explicită a ecuației (1) se calculează coeficienții de regresie cu relațiile (2), (3) și (4) [3].

$$a_o = \bar{Y} \tag{2}$$

$$a_j = \frac{1}{\sum_{i=1}^{8} x_{ji}^2} \sum_{i=1}^{8} (x_{ji} \cdot Y_i) \tag{3}$$

$$a_{jk} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{8} x_{ji}^2 \cdot x_{ki}^2} \sum_{i=1}^{8} (x_{ji} \cdot x_{ki} \cdot Y_i) \tag{4}$$

unde : $i = 1...8$ este numărul de experimente;

$j,k = 1...3$ reprezintă numărul de variabile.

Valorile calculate ale coeficienților de regresie sunt date în tabelul 3. În continuare, se calculează suma pătratelor coeficienților de regresie cu relațiile (5), (6):

$$SP(a_o) = \sum_{i=1}^{8} Y_i^2 \tag{5}$$

$$SP(a_j) = a_j \sum_{i=1}^{8} Y_i - \frac{\left(\sum_{i=1}^{8} x_{ji}\right) \cdot \left(\sum_{i=1}^{8} Y_i\right)}{8} \tag{6}$$

iar eroarea experimentală, în centrul programului experimental, cu relația (7):

$$s_r^2 = \frac{1}{8-1} \sum_{i=1}^{8} (Y_i - \bar{Y})^2 \tag{7}$$

Pentru stabilirea variabilelor independente care influențează semnificativ performanțele procesului de obținere a ADTC se utilizează testul Fischer. Valoarea funcției F_c, pentru fiecare coeficient de regresie, se calculează cu relația (8):

$$F_c = \frac{SP(a_j)}{S_r^2} \tag{8}$$

Valoarea F_c obținută pentru fiecare coeficient de regresie (tabelul 3) se compară apoi cu valoarea F_t tabelată, pentru un nivel de încredere α=0,05 [3]. Pentru acest caz, se alege din tabele F_t=10,13. În tabelul 3 sunt date valorile calculate ale coeficienților de regresie, ale funcției F_t și s-au marcat cu "+" coeficienții care se reține și cu "-" cei care pot fi eliminați deoarece valorile F_c aferente sunt mai mici decât F_t și deci nu influențează semnificativ desfășurarea procesului. Din tabelul 3, rezultă că performanța procesului, în domeniul studiat, este influențată în cea mai mare măsură de rapoartele molare ale reactanților și de interacțiunea acestora deoarece numai valorile calculate ale testului Fisher, corespunzătoare acestor variabile, sunt mai mari decât valoarea F_t. Prin urmare, procesul de obținere a ADTC este descris cu o precizie suficient de bună de ecuația de regresie (9).

Tabelul 3

CALCULE STATISTICE CU $S_r^2 = 2,215$

Coeficient de regresie	Valoarea calculată a coeficientului	$SP(a_j)$	F_c	Coeficienți reținuți
a_o	79,78	51,097	23,069	+
a_1	3,1599	80,89	36,52	+
a_2	2,199	35,92	16,2	+
a_3	0,8775	6,21	2,8	-
a_{12}	1,695	23,39	10,56	+
a_{13}	0,3825	1,32	0,618	-
a_{23}	0,5024	2,21	0,975	-

$$y = 79,78 + 3,1599x_1 + 2,199x_2 + 1,695x_1x_2 \quad (9)$$

Considerând forma (1) a ecuației de regresie și valorile tuturor coeficienților dați în tabelul 3, valorile calculate ale randamentului, Y_c, sunt prezentate în tabelul 4 comparativ cu cele experimentale, pentru primele opt determinări ale programului de experimentare.

Tabelul 4

VALORILE EXPERIMENTALE ȘI CELE CALCULATE ALE RANDAMENTULUI

Y_{exp}	75,72	78,69	86,2	75,00	76,51	79,4	79,25	87,47
Y_c	75,35	79,05	85,84	75,36	76,87	79,04	78,89	87,83

Utilizând testul Student se pot determina limitele de variație ale valorilor calculate Y_c, în jurul valorilor reale, în funcție de eroarea experimentală [3]. Valorile acestor limite sunt date de relația (10):

$$Y_c \pm t_\alpha \cdot \sqrt{S_{YX}^2} \quad (10)$$

în care $t_\alpha = 2,365$ pentru 7 grade de libertate și un interval de încredere $\alpha = 0,05$ (conform tabelelor cu distribuția Student), iar S^2_{YX} este dispersia valorilor răspunsului Y în jurul suprafeței de regresie și se calculează cu relația (11):

$$S_{YX}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{8} (Y_i - Y_{ci})^2}{n-(k+1)} \quad (11)$$

unde : n este numărul total de determinări;

k - numărul de variabile independente.

Din calcule rezultă $S^2_{YX} = 0,263$ și limitele de variație $Y_c \pm 1,212$.

Pentru a evalua influența globală a variației variabilelor independente asupra răspunsului procesului Y, se calculează coeficientul de corelație multiplă R, cu relația (12):

$$R = \sqrt{1 - \frac{S^2_{YX}}{S^2_Y}} \qquad (12)$$

unde S^2_Y este dispersia valorilor individuale Y_i în jurul valorii medii a acestora şi are expresia dată de relaţia (13):

$$S^2_Y = \frac{1}{n + (k+1)} \sum_{i=1}^{8} (Y_i - \bar{Y})^2 \qquad (13)$$

unde n şi k au aceeaşi semnificaţie ca şi în relaţia (11).

Efectuând calculele se obţine:

$$R = 0{,}994$$

şi coeficientul de determinare:

$$R^2 = 0{,}98$$

Rezultă că în intervalul ales variabilele considerate influenţează performanţa procesului în proporţie de 98%, restul de 2% datorându-se altor cauze.

Menţinând variabila cod x_3 (durata) la unul din cele trei nivele (-1, 0,1), în domeniul acoperit de programul experimental, suprafaţa de răspuns are reprezentările grafice din figura 1.

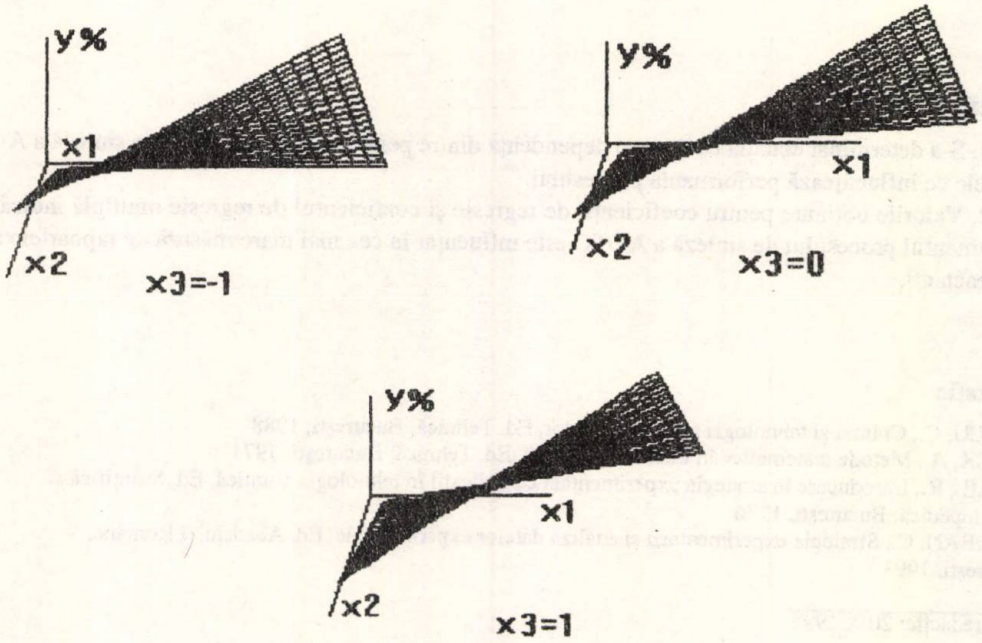


Fig. 1. Reprezentarea spaţială a ecuaţiei de regresie pentru x_3=-1; 0 şi 1

Pentru determinarea valorilor optime ale variabilelor independente se rezolvă ecuaţia de regresie (9) împreună cu inecuaţiile de restricţie prin metoda multiplicatorilor Lagrange [2]. În urma optimizării s-au obţinut valorile optime codate $x_1 = -0{,}7265$, $x_2 = -2{,}299$ şi $x_3 = +1{,}9275$, iar valorile reale ale variabilelor devin CS_2:ACH=1,127, KOH:ACH=0,9 şi durata = 89 min. Cu aceste valori randamentul procesului calculat cu ecuaţia (9) are valoarea 87%.

Pentru verificarea acestor rezultate s-au urmărit experimental (fig. 2) variaţia randamentului în funcţie de rapoartele molare CS_2/ACH(1), KOH/ACH (2) şi timp (3).

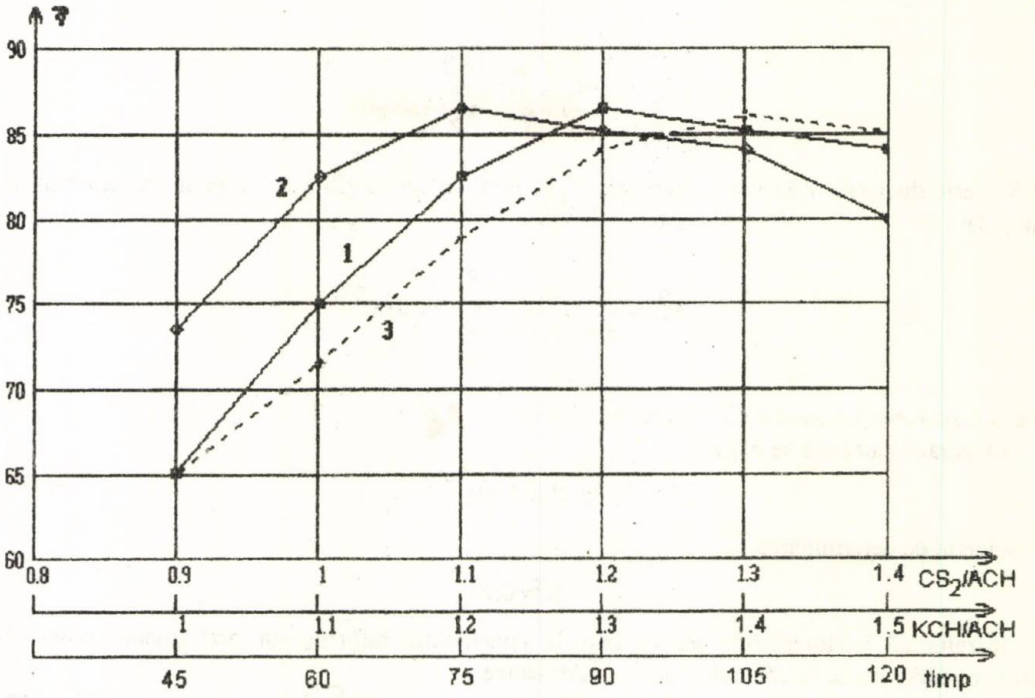


Fig. 2. Variația randamentului în funcție de rapoartele molare CS_2/ACH (*1*), KOH/ACH (*2*) și timp (*3*)

Concluzii

1. S-a determinat ecuația ce descrie dependența dintre performanța procesului de sinteză a ADTC și variabilele ce influențează performanța procesului.

2. Valorile obținute pentru coeficienții de regresie și coeficientul de regresie multiplă indică faptul că randamentul procesului de sinteză a ADTC este influențat în cea mai mare măsură de rapoartele molare dintre reactanți.

Bibliografie

1. ONISCU, C., Chimia și tehnologia medicamentelor, Ed. Tehnică, București, 1988
2. GLUCK, A., Metode matematice în industria chimică, Ed. Tehnică, București, 1971
3. MIHAIL, R., Introducere în strategia experimentală cu aplicații în tehnologia chimică, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1976
4. BALABAN, C., Strategia experimentării și analiza datelor experimentale, Ed. Academiei Române, București, 1993

Intrat în redacție: 20 X 1995

LAMBRACHE PAPAHAGI
RADU AVRAM
IOAN CĂLINESCU
LAURA MONEA

Influența inhibitorilor în procesul de oxidare a *n*-alcanilor

C.Z.: 547.534

The main purpose of this paper is a general approach to a method to determine the inhibiting effect for a given structure. To this end, the influence of some substituted phenols upon the n-dodecane oxidation, in liquid phase, with molecular oxygen, was studied.

Acțiunea inhibitorilor în procesul de oxidare prezintă două aspecte: unul negativ, legat de frânarea reacției și unul pozitiv, în sensul că pot asigura conservarea anumitor produși, care sunt sensibili la oxidare.

Se știe că oxidarea *n*-alcalinilor se realizează prin intermediul radicalilor peroxidici și a hidroperoxizilor [1,2]. În majoritatea cazurilor inhibitorii adăugați în sistem reacționează rapid cu radicalii peroxidici, rezultând radicali cu activitate foarte mică [3]:

$$RO^{\cdot}_2 + \text{Inh} \xrightarrow{K_1} X^{\cdot} \qquad (1)$$

Cu cât este mai puțin activ radicalul rezultat (X"), cu atât este mai puternic efectul de inhibare.

Activitatea relativă a unui inhibitor poate fi determinată ca un raport a două constante de viteză pentru reacțiile:

$$RO^{\cdot}_2 + RH \xrightarrow{K_2} \text{ROOH} + R^{\cdot} \qquad (2)$$

$$X^{\cdot} + RH \xrightarrow{K_3} XH + R^{\cdot} \qquad (3)$$

Cu cât raportul K_3/K_2 este mai mic, acțiunea de inhibare este mai mare.

Efectul de inhibare al diferitelor substanțe depinde de concentrația acestora. Peste o anumită valoare, numită concentrație critică, efectul de inhibare crește brusc [4].

Un alt factor, care influențează acțiunea de inhibare, este legat de structura inhibitorilor [5-8]. De exemplu, funcția inhibitoare a fenolilor este determinată de natura substituenților, precum și de dimensiunile și polaritatea acestora.

Partea experimentală

Oxidarea *n*-dodecanului s-a efectuat într-un reactor din sticlă cu o capacitate de 125 ml, prevăzut la partea inferioară cu o placă poroasă (frită G_2) prin care se barbotează oxigenul. Încălzirea s-a realizat electric și a fost reglată cu ajutorul unui sistem releu-termometru de contact. Pentru a elimina influența factorilor geometrici și a modului de dispersie a oxigenului asupra desfășurării reacției, toate oxidările s-au efectuat în același reactor.

Prof.dr.ing. LAMBRACHE PAPAHAGI, prof.dr.ing. RADU AVRAM, ing. IOAN CĂLINESCU și ing. LAURA MONEA, Universitatea Politehnica București, Facultatea de Chimie Industrială

Procesul a fost catalizat de stearatul de cobalt (0,1 moli la 100 moli *n*-dodecan). Oxidările au fost efectuate la temperatura de 130°C, cu un debit de oxigen de 5 l/h [9].

Pentru realizarea scopului propus s-au utilizat compuşi cu acţiune inhibitoare asupra proceselor de oxidare: fenol, 2-metilfenol, 2,6-dimetilfenol, 2,4,6-trimetilfenol, lucrându-se la concentraţii de 0,01 moli/l şi 0,015 moli/l. Inhibitorii s-au adăugat în masa de reacţie în momentul în care indicele de peroxid a atins valoarea maximă, fapt stabilit cu ajutorul unei probe martor.

Pentru a urmări desfăşurarea procesului, la intervale de 30 de min, masei de reacţie i se determină indicele de peroxid.

Rezultate şi discuţii

Modul în care acţionează diverse substanţe cu funcţie inhibitoare asupra procesului de oxidare a *n*-dodecanului s-a urmărit prin adăugarea în sistem de fenol, 2-metilfenol, 2,6-dimetilfenol sau 2,4,6-trimetilfenol, în diverse concentraţii.

La adăugarea inhibitorului (momentul atingerii concentraţiei maxime de compuşi peroxidici) se înregistrează o scădere bruscă a indicelui de peroxid, proporţională cu concentraţia inhibitorului şi dependentă de structura acestuia. Procesul a fost condus în continuare până la atingerea valorii maxime iniţiale a indicelui de peroxid.

Rezultatele sunt prezentate în figurile 1-4.

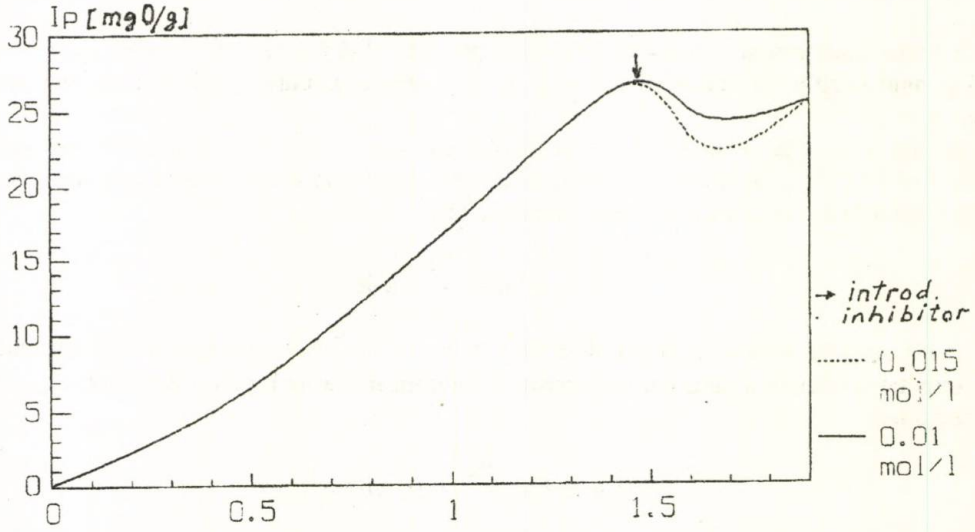


Fig. 1. Variaţia indicelui de peroxid la oxidarea *n*-dodecanului în prezenţa fenolului

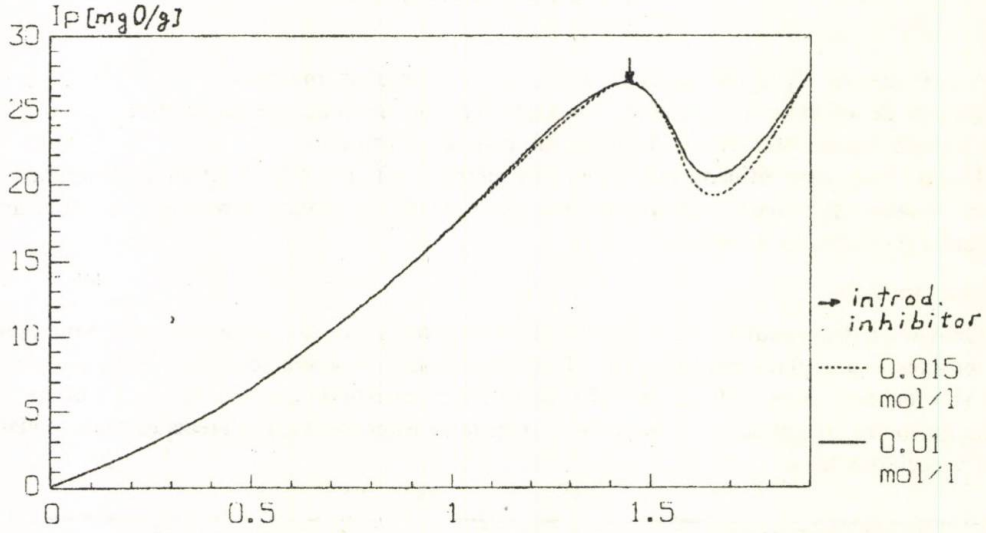


Fig. 2. Variaţia indicelui de peroxid la oxidarea *n*-dodecanului în prezenţa 2-metilfenolului

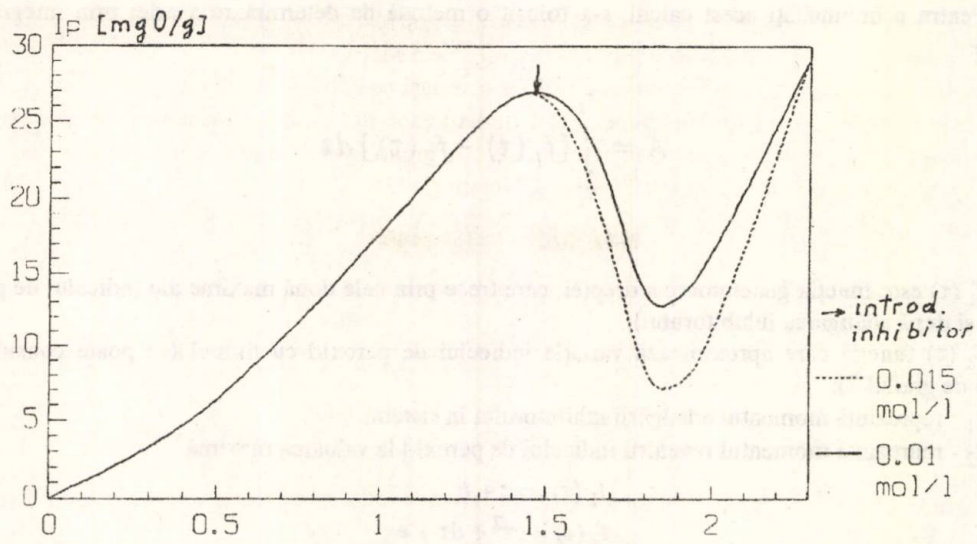


Fig. 3. Variația indicelui de peroxid la oxidarea *n*-dodecanului în prezența 2,6-dimetilfenolului

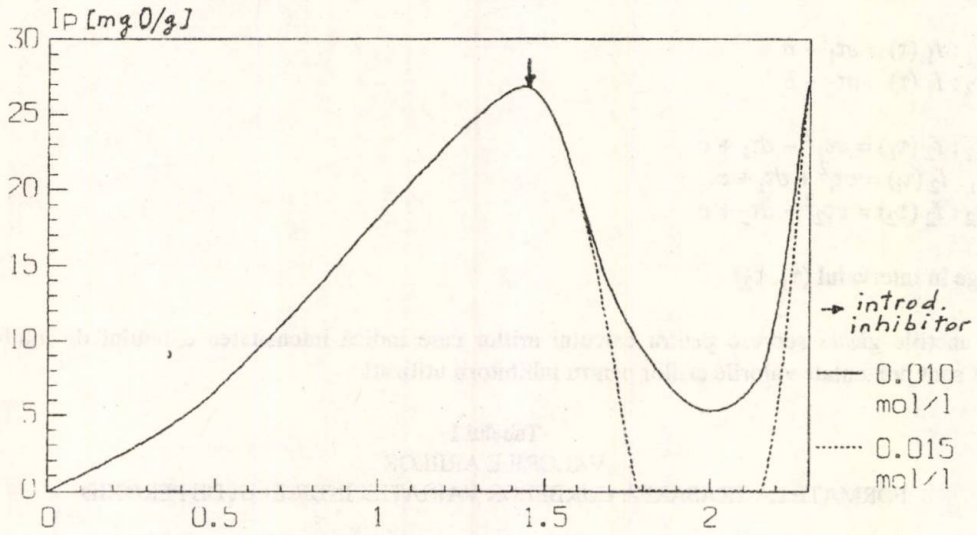


Fig. 4. Variația indicelui de peroxid la oxidarea *n*-dodecanului în prezența 2,4,6-trimetilfenolului

Pentru a determina acțiunea inhibitoare a fenolilor folosiți asupra procesului de oxidare s-a recurs la determinarea suprafețelor formate la trasarea curbelor de variație a indicelui de peroxid în funcție de timp, în fiecare caz în parte.

În literatură [7] se indică aproximarea acestor suprafețe cu niște triunghiuri a căror arie se poate determina cu ajutorul relației:

$$S = 0,5\tau^2 \frac{\sin\beta \cdot \sin\gamma}{\sin\alpha} \cdot \eta \qquad (1)$$

unde:

α, β, γ sunt unghiurile triunghiurilor a căror suprafață se determină;

τ - reprezintă perioada de întârziere a oxidării (din momentul căderii bruște a concentrației compușilor peroxidici și până la atingerea din nou a valorii inițiale);

η - este raportul scărilor folosite la trasarea graficelor.

Aproximarea suprafeței cu cea a unui triunghi implică erori care, în unele cazuri, se compensează mai mult sau mai puțin, iar în alte cazuri, se cumulează. Ținând seama și de erorile de măsurare, cumularea acestora poate duce la diferențe mari față de realitate.

Pentru a îmbunătăți acest calcul, s-a folosit o metodă de determinare a ariei prin integrare. Se propune:

$$A = \int_{\tau_1}^{\tau_2} [f_1(\tau) - f_2(\tau)]\, d\tau \qquad (2)$$

unde:

$f_1(\tau)$ este funcția generatoare a dreptei, care trece prin cele două maxime ale indicelui de peroxid (înainte și după adăugarea inhibitorului);

$f_2(\tau)$ funcția care aproximează variația indicelui de peroxid cu timpul (se poate considera un polinom de gradul 2);

τ_1 - reprezintă momentul adăugării inhibitorului în sistem;

τ_2 - reprezintă momentul revenirii indicelui de peroxid la valoarea maximă.

$$f_1(\tau) = a\tau + b \qquad (3)$$

$$f_2(\tau) = c\tau^2 + d\tau + e \qquad (4)$$

Pentru valori convenabile ale lui τ se citesc din grafic valorile funcțiilor $f_1(\tau)$ și $f_2(\tau)$.

Rezultă sisteme de ecuații din care se determină valorile coeficienților *a*, *b*, *c*, *d* și *e*:

$\tau_1 : f_1(\tau) = a\tau_1 + b$
$\tau_2 : f_1(\tau) = a\tau_2 + b$

$\tau_1 : f_2(\tau_1) = c\tau_1^2 + d\tau_1 + e$
$\tau_i : f_2(\tau_i) = c\tau_i^2 + d\tau_i + e$
$\tau_2 : f_2(\tau_2) = c\tau_2^2 + d\tau_2 + e$

τ_i se alege în intervalul (τ_1, τ_2).

Funcțiile găsite servesc pentru calculul ariilor care indică intensitatea efectului de inhibare. În tabelul 1 sunt prezentate valorile ariilor pentru inhibitorii utilizați:

Tabelul 1

VALORILE ARIILOR
FORMATE LA TRASAREA CURBELOR VARIAȚIEI INDICELUI DE PEROXID

Inhibitor	Concentrație, moli/l	Suprafața, cm^2
fenol	0,01 0,015	2,12 2,62
2-metilfenol	0,01 0,015	3,62 4,68
2,6-dimetilfenol	0,01 0,015	11,22 16,54
2,4,6-trimetilfenol	0,01 0,015	21,32 33,44

Datele din tabelul 1 arată că acțiunea de inhibare depinde de concentrația de inhibitor folosită și, totodată, de structura acestuia.

Capacitatea de inhibare scade în ordinea:

2,4,6-trimetilfenol > 2,6-dimetilfenol > 2-metilfenol > fenol.

Concluzii

În urma studierii acțiunii de inhibare a procesului de oxidare a *n*-dodecanului datorată diferiților fenoli, se pot evidenția următoarele:

a. S-a propus o metodă de evaluare a capacității de inhibare prin determinarea ariei formate la trasarea curbelor de variație a indicelui de peroxid în funcție de timp pentru diferiți inhibitori.

b. Capacitatea de inhibare scade în ordinea:

2,4,6-trimetilfenol > 2,6-dimetilfenol > 2-metilfenol > fenol. Acest lucru indică faptul că eficacitatea inhibitorilor depinde de structura lor chimică (gradul de substituire a nucleului benzenic) și deci de capacitatea de a stabiliza radicali.

Bibliografie

1. AVRAM, R., TRIFAN, M., PAPAHAGI, L., CRISTESCU, C. și DUȚĂ, I., Bul. Inst. Politehnic București, **50**, 1988, p. 25
2. AVRAM, R., CĂLINESCU, I., PAPAHAGI, L. și TRIFAN, M., Bul. Inst. Politehnic București, **52**, nr. 3-4, 1990, p. 35
3. EMANUEL, N.M. și DENISOV, E.T., Neftehimia, **16**, nr. 3, 1976, p. 366
4. EMANUEL, N.M., Uspehi himii, **50**, 1981, p. 1721
5. GROSEMAN, H., Erdol und Kohle, **22**, 1969, p. 751
6. KARPUHINA, G.V. și EMANUEL, N.M., Dokl. AN, SSSR, **276**, nr. 5, 1984, p. 1163
7. BAVIKA, V.N. și GRIDNEVA, N.V., Neftehimia, **24**, nr. 3, 1986, p. 397
8. DENISOV, E.T., Izv. AN CCCP Ser. Khim., 1963, p. 2037
9. PAPAHAGI, L., AVRAM, R., SAVU, D., DUȚĂ, I. și CRISTESCU, C., Rev. Chim. (București), **43**, nr. 3-4, 1992, p. 113

Intrat în redacție: 29.III.1994

THIRD ROMANIAN INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON COSMETIC AND FLAVOUR PRODUCTS

JASSY 1997

ROMANIA RISCFP JUNE 3-6

3rd

AL TREILEA SIMPOZION INTERNAȚIONAL DE PRODUSE COSMETICE ȘI DE AROMATIZARE

Iași 3-6 iunie 1997

ORGANIZATORI :

SOCIETATEA ROMÂNĂ DE COSMETOLOGIE

UNIVERSITATEA TEHNICĂ "Gh. ASACHI", IAȘI, FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ

CAMERA DE COMERȚ, INDUSTRIE ȘI AGRICULTURĂ, IAȘI

Informații: Societatea Română de Cosmetologie, Bdul.D.Mangeron nr.71, PO 10, CP 2002, 6600 Iași, România
Dna. prof. Ecaterina Merică, Tel. +40 32 174420/110, Fax: +40 32 211667

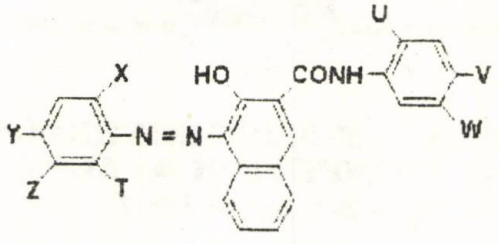
DUMITRU NEGOIU
ANCA EMANDI
MIHAI CĂLINESCU
TUDOR ROȘU
RODICA MARGHIDAN
LIDIA PARUTA

Combinații complexe ale Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III) cu derivați ai arilidelor acidului 2-hidroxi-3-naftoic

C.Z.: 542.957:546.72:546.73

New, complex combinations of arylides -based derivatives of the 2-hydroxy-3-naphthoic acid and transition ions of the 3d series, in various oxidation stages, were synthesized. These complex combinations, synthesized by original methods, were characterized by elementary analyses, electric conductibility, magnetic momentum determinations, IR- and UV-VIS spectra. The organic ligands of the azoderivative type from the 2-hydroxy-3-naphthoic acid arylides class are complexed in difficult conditions, so that the preparation of some unique reaction products is still a problem. The utilization of a varied number of ions generating complexes, in various oxidation stages, contributes to the clarification of the synthesis methods by which we can avoid obtaining a mixture of complex combinations, with M/L variable stoichiometric ratios.

Arilidele acidului 2-hidroxi-3-naftonic (NAFTOLII AS) sunt cuplante în obținerea coloranților de developare. Pe baza lor se pot obține și numeroși pigmenți, în special roșii, cu formula generală (I) [1]:



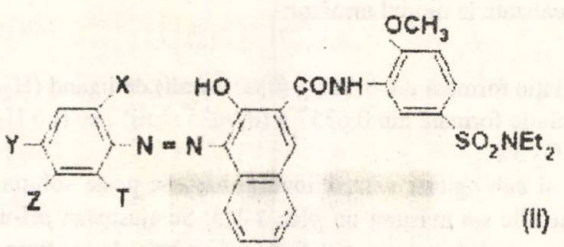
(I)

Unul din factorii, care influențează calitățile pigmenților, este masa moleculară. Cu cât aceasta este mai mare, cu atât se îmbunătățesc o serie de proprietăți, cum ar fi stabilitatea la solvenți și stabilitatea la lumină, ceea ce îi face utili la colorarea materialelor plastice și la fabricarea emailurilor. Obținerea unor pigmenți cu mase moleculare mari este legată de o serie de greutăți printre care solubilitatea redusă în mediul de cuplare a unei cuplante cu masă moleculară mare [2].

Rezultate deosebit de interesante au fost obținute [3,4] prin complexarea pigmenților cu moleculă organică relativ mare și care prezintă grupe funcționale ce se pot implica în legătura coordinativă.

Încadrându-se pe linia acestor cercetări s-a propus obținerea unor combinații complexe cu raport stoichiometric $M{:}L$ = 1:2 ale Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Co^{3+} cu azoderivați ce corespund următoarei formule generale (II):

Prof.dr.doc. DUMITRU NEGOIU, dr.chim. ANCA EMANDI, chim. MIHAI CĂLINESCU, dr.chim. TUDOR ROȘU, Universitatea București, Facultatea de Chimie; dr.fiz. RODICA MARCHIDAN, dr.chim. LIDIA PARUTA, Academia Română, Institutul de Chimie-Fizică "I.G.Murgulescu"



(II)

	X	Y	Z	T
L_1 :	OH	CH	SO_2NEt_2	H
L_2 :	OH	Cl	OCH_3	H

Partea experimentală

Materiale

$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; $FeCl_3 \cdot 6H_2O$; $FeSO_4$ anhidru; H_2O_2 p.a. Reactivul București; NH_2-OH; tartrat de sodiu și potasiu; trietanolamină MERK.

Aparate

Conductometru Phillips PR 9500 magic; Spectrofotometru Perkin Elmer (4000 - 200 cm^{-1}) și Cary 17D (12000 - 4000 cm^{-1}); Spedord UV-VIS; balanță magnetică; Carlo Erba EA 1108 analiză elementară.

Rezultate și discuții

Combinațiile complexe au fost sintetizate prin metode ce diferă de la un ion metalic la altul.

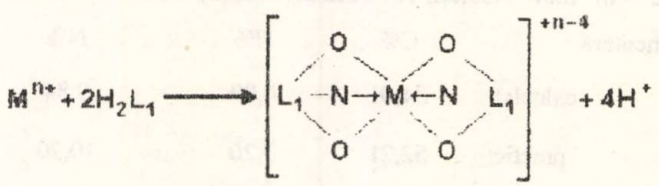
În toate sintezele s-au respectat rapoartele stoichiometrice $M:L = 1:2$, rapoarte care s-au regăsit prin calculul formulei moleculare pe baza datelor analizei elementare. S-a lucrat în fiecare caz cu un exces de ligand de (+0,1; +0,15 g), exces care a fost eliminat prin spălarea precipitatului și recristalizarea combinațiilor complexe. Dacă se ține cont că cei doi liganzi notați în prima etapă ca (L_1) și (L_2) funcționează ca tridentați și au un slab caracter acid, înlocuind în reacția de complexare doi atomi de hidrogen, atunci liganzii ar putea fi formulați ca; H_2L_1; H_2L_2 unde:

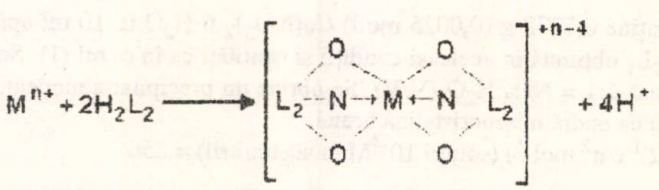
$H_2L_1 = C_{32}H_{35}N_4O_6S_2(N(OH)_2)$ înainte de complexare; după complexare $(C_{32}H_{35}N_5O_8S_2)^{2-} = L_1^{2-}$

$H_2L_2 = C_{29}H_{29}N_3O_5SCl(N(OH)_2)$ înainte de complexare; după complexare $(C_{29}H_{29}N_4O_7SCl)^{2-} = L_2^{2-}$

Reacțiile de complexare s-au realizat ca reacții directe între ionul metalic generator de complex și ligand la intervale de *p*H controlate riguros.

Reacțiile de complexare pot fi formulate astfel:





unde: $M^{n+} = Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Co^{3+}$

Combinațiile complexe sintetizate și caracterizate vor fi notate astfel:

(1) $H[Fe(L_1)_2]$; (2) $H_2[Fe(L_1)_2]$; (3) $H[Co(L_1)_2]$; (4) $H_2Co(L_1)_2]$

(5) $H[Fe(L_1)_2]$; (6) $H_2[Fe(L_2)_2]$; (7) $H[Co(L_2)_2]$; (8) $H_2Co(L_2)_2]$

Sintezele au fost realizate în modul următor:

(1) $H[Fe(L_1)_2]$

Se pregătește o soluție formată din 3,515 g (0,005 moli) de ligand (H_2L_1) în 50 ml acetonă la rece. Separat se pregătește o soluție formată din 0,6757 g (0,0025 moli) $FeCl_3$ 6 H_2O, 10 ml apă distilată, 0,5 g trietanolamină și 1 ml H_2O_2 5%.

Se adaugă treptat și sub agitare soluția ionului metalic peste soluția de ligand. După adăugarea totală a soluției de ion metalic s-a măsurat un *p*H= 1-1,5. Se ajustează *p*H-ul la valoarea *p*H=5-6,5 cu o soluție 10% Na_2CO_3. Amestecul de reacție se refluxează pe baia de aer timp de o oră. În final complexul se depune ca precipitat abundent de culoare roșie - vișinie. Se recristalizează din etanol ca pudră microcristalină.

η = 60%; $\lambda(\Omega^{-1}\ cm^2\ mol^{-1})$ (soluții 10^{-4}M în acetonitril) = 145

Analiză elementară :	C%	H%	N%	Fe%
calculat:	54,05	4,99	9,85	3,92
practic:	56,01	3,50	9,00	4,20

(2) $H_2[Fe(L_1)_2]$

Soluția ligandului (H_2L_1) se prepară în aceleași condiții ca la complexul (1) și în plus se adaugă 0,08 g NH_2OH. Peste această soluție și sub agitare se adaugă 10 ml soluție apoasă ce conține dizolvate 0,3795 g (0,0025 moli) $FeSO_4$. Culoarea soluției se modifică treptat spre brun și se lasă în repaos 24 h la rece. Se filtrează precipitatul și se recristalizează din acetonă prin spălare până la reacție negativă față de ligand și apoi prin evaporare lentă.

η = 35%; $\lambda(\Omega^{-1}\ cm^2\ mol^{-1})$ (soluții 10^{-4}M în acetonitril) = 275

Analiză elementară :	C%	H%	N%	Fe%
calculat:	54,09	5,00	9,86	3,92
practic:	53,00	4,20	8,82	3,00

(3) $H[Co(L_1)_2]$

Se prepară separat o soluție ce conține 0,7272 g (0,0025 moli) $Co(NO_3)_2$ $6H_2O$ în 10 ml apă distilată. Se adaugă la această soluție 0,2 g NH_4NO_3 și 0,2 ml H_2O_2. Se aduce soluția la cald pe baie de apă și se menține până la eliminarea excesului de oxigen; apoi se aduce la rece. Soluția, ce conține Co^{3+}, se adaugă treptat peste soluția acetonică de ligand H_2L_1 preparată în aceleași condiții și cantități ca la (1). Se depune un precipitat abundent care după spălare cu apă și acetonă se recristalizează din etanol ca pudră microcristalină roșu-cărămiziu.

η = 50%; $\lambda(\Omega^{-1}\ cm^2\ mol^{-1})$ (soluții 10^{-4}M în acetonitril) = 130

Analiză elementară :	C%	H%	N%	Fe%
calculat:	54,01	4,99	9,84	4,14
practic:	52,21	3,20	10,20	3,75

(4) $H_2[Co(L_1)_2]$

Soluția ce conține 0,7272 g (0,0025 moli) $Co(NO_3)_2$ 6 H_2O în 10 ml apă se adaugă treptat peste soluția ligandului H_2L_1 obținută în aceleași condiții și cantități ca în cazul (1). Se ajustează *p*H-ul final la 5-6,5 cu soluție apoasă 1:1 = NH_3:H_2O (V/V). Se obține un precipitat abundent, care după recristalizare din etanol se prezintă ca pudră microcristalină brună.

η = 50%; $\lambda(\Omega^{-1}\ cm^2\ mol^{-1})$ (soluții 10^{-4}M în acetonitril) = 250

Analiză elementară :	C%	H%	N%	Fe%
calculat:	53,97	5,13	9,83	4,13
practic:	51,02	4,50	9,60	4,00

Combinațiile complexe (5), (6), (7), (8) cu ligandul H_2L_2 au fost obținute respectând aceeași manieră de lucru, cu următoarele deosebiri:

- H_2L_2(0,005 moli) 3,182 g dizolvat în *o*-xilen la fiecare sinteză;
- din sărurile metalice s-au folosit aceleași cantități ca pentru H_2L_1, iar soluțiile sărurilor au fost făcute în etanol la cald.

Analizele elementare și determinările de conductibilitate electrică au dat următoarele rezultate:

(5) H[Fe(L_2)$_2$]

η = 65%; $\lambda(\Omega^{-1}\ cm^2\ mol^{-1})$ (soluții 10^{-4}M în acetonitril) = 150

Analiză elementară :	C%	H%	N%	Fe%
calculat:	54,12	4,27	8,71	4,33
practic:	52,11	3,80	8,00	4,00

(6) H_2[Fe(L_2)$_2$]

η = 35%; $\lambda\ (\Omega^{-1}\ cm^2\ mol^{-1})$ (soluții 10^{-4}M în acetonitril) = 230

Analiză elementară :	C%	H%	N%	Fe%
calculat:	54,08	4,35	8,70	4,33
practic:	53,30	3,20	9,10	4,00

(7) H[Co(L_2)$_2$]

η = 30%; $\lambda\ (\Omega^{-1}\ cm^2\ mol^{-1})$ (soluții 10^{-4}M în acetonitril) = 140

Analiză elementară :	C%	H%	N%	Fe%
calculat:	53,99	4,26	8,68	4,56
practic:	51,30	3,92	8,00	4,10

(8) H_2[Co(L_2)$_2$]

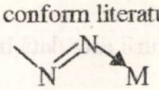
η = 40%; $\lambda\ (\Omega^{-1}\ cm^2\ mol^{-1})$ (soluții 10^{-4}M în acetonitril) = 270

Analiză elementară :	C%	H%	N%	Fe%
calculat:	54,12	4,51	8,70	4,58
practic:	52,00	3,92	8,00	4,01

Spectrul IR (4000-200 cm^{-1}) a fost înregistrat atât pentru liganzi, cât și pentru combinațiile complexe și prezentat în tabelul 1.

După cum se poate observa din tabelul 1, spectrul IR prezintă un număr mare de benzi în domeniile 700-800 cm^{-1}: 1000-1600 cm^{-1}; 2000-3600 cm^{-1}; și au loc suprapuneri la frecvențele 1180 cm^{-1} (SO_2; NEt_2); 1300 cm^{-1} (CONH;SO_2); 1570 cm^{-1} și 1600 cm^{-1} (C_6H_6;CONH). Atribuirile benzilor din spectrele IR ale liganzilor s-au făcut după [5,6,7]. În cazul liganzilor, așa după cum se poate observa și din tabelul 1, nu apar diferențe între spectrele IR, deoarece liganzii diferă doar prin prezența unui atom de clor la ligandul H_2L_2, ceea ce se face prezentă în spectru la 1100 cm^{-1}. Suprapunerile frecvențelor unor grupări funcționale nu este un impediment pentru caracterizarea spectrelor IR ale combinațiilor complexe, care păstrează pentru resturile organice neimplicate în legăturile coordinative aceleași benzi ca în ligand deplasate cu o cantitate neglijabilă de ±10-20 cm^{-1} în complex față de ligand.

Partea cea mai interesantă a spectrului IR o reprezintă frecvențele proprii grupărilor funcționale -OH; -N=N-. Acestea sunt direct implicate în legătura coordinativă prin atomii donori O și N. În spectrul IR al combinațiilor complexe dispar frecvențele caracteristice acestor grupări în liganzi și se găsesc la lungimi de undă mai mari, conform literaturii de specialitate [8, 9], frecvențe ce indică implicarea grupărilor respective

în legături O–M; 

Tabelul 1

SPECTRUL IR (cm^{-1}) AL LIGANZILOR ȘI COMBINAȚIILOR COMPLEXE ALE ACESTORA CU Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III)

Compuși și frecvențe caracteristici Atribuirea benzilor	H_2L_1 / H_2L_2	$H[Fe(L_1)_2]$ / $H[Fe(L_2)_2]$	$H_2[Fe(L_1)_2]$ / $H_2[Fe(L_2)_2]$	$H[Co(L_1)_2]$ / $H[Co(L_2)_2]$	$H_2[Co(L_1)_2]$ / $H_2[Co(L_2)_2]$
C_6H_6 substituit	1630-1600 1570-1535(v.s.) 3030-3048	1630-1600 1575-1535(v.s.) 3030-3048	1630-1600 1575-1535(v.s.) 3030-3048	1630-1600 1575-1535 3030-3048	1630-1600 1570-1535 3030-3048
	1635-1610 1575-1535 3030-3048	1635-1610 1575-1530 3030-3048	1635-1610 1575-1530 3030-3048	1635-1610 1575-1530 3030-3048	1635-1610 1575-1530 3030-3048
Naftalină substutuită	γ_{C-H} 835-862 777-809 737-758	835-862 777-800 730-750	835-862 770-800 730-740	830-860 770-800 730-740	830-860 770-800 730-740
$-SO_2-$ Al ch $R-SO_2-N$ Al ch	γ_{SO2} asim. 1300-1370(f.f.) γ_{SO2} sim. 1140-1180 (f.i.)	1300-1370 1140-1180	1300-1370 1140-1180	1300-1370 1140-1180	1300-1370 1140-1180
$-N$ CH_2-CH_3 CH_2-CH_3	γ_{Carom} -N. 1250-1360 (i) γ_{Calif}-N 1180-1280 (m.)	1250-1360 (i) 1180-1280 (m)	1250-1360 (i) 1180-1280 (m)	1250-1360 (i) 1180-1280 (m)	1250-1360 (i) 1180-1280(m)
-CONH-	γ_{N-H} 1539 γ_{CONH} 1550-1600 1300-1200 γ_{N-H} 1290	1539 1550-1600 1300-1200 1290	1539 1550-1600 1300-1200 1290	1539 1550-1600 1300-1200 1290	1539 1550-1600 1300-1200 1290
$-OCH_3$	ν_{CO} 1230-1270 ν_{C-H} 2815-2830	1230-1270 2815-2830	1230-1270 2815-2830	1230-1270 2810-2830	1230-1270 2810-2830
C-Cl	ν_{-C-Cl} 1100	1100	1100	1100	1100
-OH fenolic	3600-3400 3200-2200 1500-1400 (f.i)	- - 1350 (m)	- - 1360 (i)	- - 1354 (m)	- - 1362 (i)
-N=N- -C-N=N-C	1577 (m) 1408 (i) 927	- 1390 (m) -	- 1395 (i) -	- 1380 (m) -	- 1388 (i) -

Cu cât legătura coordinativă cu ionul metalic M(Fe, Co) este mai puternică cu atât frecvența de legătură C-O scade de la 1500 (umăr)-1400 (f.i.) cm^{-1} la valori cuprinse între 1350-1300 cm^{-1} de intensitate mai mică. În mod cu totul calitativ se poate spune că legătura O-Fe (III) este mai puternică decât O-Fe(II), respectiv O-Co(III) decât O-Co(II) dat fiind diferențele de energie și intensitate ale benzilor respective. Analiza spectrului IR confirmă, prin urmare, participarea la coordinare a grupărilor hidroxilică și azoică sub forma bazelor conjugate.

Spectrele UV-VIS au fost înregistrate atât pentru liganzi, cât și pentru combinațiile complexe. Deoarece a fost vizat modul în care se comportă Fe și Co în diferite stări de oxidare cu liganzi relativ asemănători, sunt prezentate și rezultatele spectrului electronic pentru domeniul 5000-25000 cm^{-1}. Se menționează că în acest domeniu nu apar benzi proprii liganzilor.

Rezultatele spectrului UV-VIS și atribuirea benzilor conform literaturii este dată în tabelul 2.

Tabelul 2

SPECTRELE ELECTRONICE REFLEXIE DIFUZĂ
ALE COMBINAȚIILOR COMPLEXE ALE Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III) CU LIGANZII H_2L_1; H_2L_2
ȘI MOMENTUL MAGNETIC EFECTIV μeff(M.B) la 300°K.

Combinații complexe		Benzile obținute (cm^{-1}) și atribuirea lor	μeff(M.B) la 300°K
d^5	$H[Fe(L_1)_2]$ $H[Fe(L_2)_2]$	~12550 cm^{-1} $^6A_1 \rightarrow {}^4T_1(^4G)$ ~17800 cm^{-1} $^6A_1 \rightarrow {}^4T_1(^4G)$ ~23500 cm^{-1} $^6A_1 \rightarrow {}^4T_1{}^4E(^4G)$ ~24000cm^{-1} $^6A_1 \rightarrow {}^4T_2(^4D)$ benzi foarte slabe	5,80
d^6	$H_2[Fe(L_1)_2]$ $H_2[Fe(L_2)_2]$	~8 500 cm^{-1} ~12500 cm^{-1} } $^5T_2 \rightarrow {}^5E$ scindată	6,0
	$H[Co(L_1)_2]$ $H[Co(L_2)_2]$	$^1A_1 \rightarrow {}^1A_2$ 18800 cm^{-1} $^1A_1 \rightarrow {}^1E$ 20800 cm^{-1} } $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_1$	0,4
d^7	$H_2[Co(L_1)_2]$ $H_2[Co(L_2)_2]$	~6000 cm^{-1} } $^4T_1 \rightarrow {}^4T_2$ 6000 cm-1 ~12500 cm^{-1} f. slabă $^4T_1 \rightarrow {}^4A_2$ ~18300 cm^{-1} f. intensă $^4T_1 \rightarrow {}^4T_1(P)$	4,70

Spectrul electronic al combinațiilor complexe ale Fe(III) cu cei doi liganzi prezintă benzi de absorbție asemănătoare. În fiecare caz benzile obținute sunt foarte slabe ca intensitate și înguste. Benzile au fost atribuite conform datelor de literatură [10,11]; valorile maximelor indică tranziții electronice proprii unui complex octaedric. În cazul complecșilor Fe(II) se obțin spectre care nu prezintă nici o deosebire între ele. Literatura de specialitate [12,13] indică faptul că atunci când apare în spectru o scindare în intervalul 8000-15000 cm^{-1} este vorba de un complex octaedric deformat, în care banda $^5E \leftarrow {}^5T_2$ este scindată ca urmare a unor distorsiuni cu motivații cristalografice sau electronice [14]. Scindările cauzate de rețeaua cristalină sunt la diferențe de 2000-3000 cm^{-1}, iar cele cauzate de asimetria liganzilor prezintă diferențe de 4000 până la 6000 cm^{-1}. În cazul de față se susține cea de a doua ipoteză.

Combinațiile complexe ale Co(III) prezintă o bandă intensă la 18800 cm^{-1} și un umăr la 20800 cm^{-1}. Aceste benzi au fost considerate ca o scindare a benzii $^1T_{1g} \leftarrow 1A_{1g}$ a unui ion Co(III) cu înconjurare octaedrică, scindare care apare atunci când starea $^1T_{1g}$ se scindează în stările energetice ($^1A_2$,^1E) ca urmare a unei distorsiuni tetragonale [15,16]. Intensitatea benzilor din spectru este caracteristică unui complex $[Co(III)L_4X_2]$ - trans [17,18,19]. Acest rezultat duce la concluzia că atomii de azot din gruparea azoică ocupă pozițiile axiale, iar cromoforul $[Co(III)O_4N_2]$ este trans. Deoarece atomii de azot au un efect anti-bonding față de atomii donori de oxigen, atunci distorsiunea octaedrică este de alungire axială, ceea ce duce la următoarele atribuiri: $^1E \leftarrow {}^1A_{1g}$ (18800 cm^{-1}); $^1A_2 \leftarrow {}^1A_{1g}$ (20800 cm^{-1}) [20].

Combinațiile complexe ale Co(II) prezintă un spectru electronic caracteristic combinațiilor complexe $[CoL_4X_2]$-trans, amprenta acestora fiind apariția unei benzi scindate la energii foarte mici. Literatura de specialitate [21] consideră scindarea benzii $\nu_1(4T_1 \text{--} 4T_2)(Oh)$ ca urmare a unei

distorsiuni tetragonale. Un punct de sprijin în atribuirea benzilor este și valoarea momentului magnetic efectiv μ_{eff}, a cărui valoare este dată în tabelul 2 și care indică starea de spin și prin urmare termenul spectral fundamental pentru o anumită înconjurare a ionului tranziţional.

Concluzii

Au fost sintetizate și caracterizate opt combinații complexe de Fe, Co în stările de oxidare (II), (III) cu liganzi azoici trifuncționali asimetrici. Prezența unor grupări funcționale în poziții (3,3') (4,4') față de atomii donori nu afectează structura electronică a combinațiilor complexe, fapt pentru care spectrele electronice obținute pentru același ion central și liganzii H_2L_1, H_2L_2 au diferențe neglijabile. Structura combinației complexe este influențată în mod direct atât de ionul metalic central, cât și de starea de oxidare a acestuia. În timp ce Fe^{3+} nivelează diferențele dintre atomii donori N, O prezentându-se ca $[FeL_6]$, Fe^{2+} se prezintă ca $[FeL_4X_2]$, cu o distorsiune tetragonală prin comprimare axială a octaedrului, în timp ce Co(II), Co(III) prezintă o distorsiune tetragonală prin alungire axială a octaedrului. Studiul poate fi extins prin determinări cristalografice când pot fi elucidate cauzele preponderente ale distorsiunilor poliedre de combinație, precum și importanța practică.

Bibliografie

1. SCHMIDT, M., Deutsche Farben, **9**, 1955, p. 252
2. SCHMIDT, M., Journal of the Oil and Colour Chemiste Association, **46**, 1963, p. 13
3. VENKATARAMAN, K., The Chemistry of Synthetic Dyes, Academic Press, N.Y., Londra 1971, p. 353
4. *** Brevet Germania 112833 (Frdl. v.v1. p. 1032
5. YOSHIHARU, YAGI., Bull. Soc. Chim. Japan, **36**, nr. 5, p. 501
6. YOSHIHARU, YAGI., Bull. Soc. Chim. Japan, **36**, nr. 5, p. 506
7. LEVER, A,B,P și MANTOVANI, E., Inorg. Chem., **10**, nr. 4, 1971, p. 817
8. DURING, J.R., Appl. Spectroscop., **22**, 1968, p. 627
9. POWELL, D.B., J. Chem. Soc., 1961, p. 1112
10. DVIR, M. și LOW, W., Phys. Rev., **119**, 1960, p. 1587
11. NAIMAN, C.S., J. Chem.Phys., **35**, 1961, p. 323
12. GOODGAME, M.L., Coord. Chem. Rev., **3**, 1968, p. 119
13. COTTON, F.A., J. Am. Chem. Soc., **82**, 1960, p. 5023
14. JORGENSEN, C.K., J. Chem. Soc., 1964, p. 6226
15. JOHNSON, .A., J. Chem. Soc., 1966, p. 146
16. LEGG, I., Inorg. Chem., **5**, 1966, p. 594
17. LINHARD, M.Z., Anorg. Chem., **271**, 1952, p. 101
18. FUJITA, J., Bull. Chem. Soc. Japan, **36**, 1963, p. 1281
19. LINHARD, M.Z., Physik, Chem., **11**, 1957, p. 308
20. YAMATERA, H., Bull. Chem. Soc. Japan, **31**, 1958, p. 95
21. McCHURE, D.S., Advance in Coordination Chemistry, McMillan N.Y., 1961, p. 498

Intrat în redacție: 20.I.1995

VIRGINIA COMAN
CONSTANTIN MĂRUȚOIU
GHEORGHE MARCU
MIUȚA BRIE

Obținerea și caracterizarea silicagelului R modificat chimic

IV. Silicagel R *n*-octadecil

C.Z.: 661.183.7

This research work presents the preparation and characterization of n-octadecyl chemically modified silica gel R, used as stationary phase in reversed-phase thin-layer chromatography (RP-TLC).

Deoarece multe substanțe organice prezintă solubilitate scăzută în apă și solubilitate ridicată în solvenți organici miscibili cu apa, popularitatea cromatografiei cu faze inverse a crescut enorm după anii '70, și constituie astăzi metoda cea mai utilizată a cromatografiei de lichide de înaltă performanță (CLÎP). Această metodă cromatografică (neobișnuită în cromatografia de repartiție lichid-lichid) folosește un sistem opus: fază staționară modificată chimic nepolar (de exemplu: silicagel *n*-octadecil) și o fază mobilă polară (apă sau solvenți organici miscibili cu apa, ca metanol și acetonitril) de unde și numele de cromatografie cu faze inverse [1-3].

Deși silicagelul rămâne faza staționară dominantă în cromatografia pe strat subțire (CSS) modernă [1,4-11], fazele staționare chimic legate posedă proprietăți complementare care prezintă valoare deosebită pentru aplicațiile practice [12,14]. Datorită proprietăților și caracterului selectiv al straturilor chimic legate, cercetările aplicative sunt în continuă dezvoltare [14].

Prezența unei concentrații importante de funcții hidroxilice la suprafața silicagelului permite legarea covalentă a multor grupări care posedă funcții diferite. Reactivitatea mărită a grupelor silanol permite modificarea chimică a suprafeței silicagelului și obținerea de noi faze staționare cu proprietăți diferite [15-22].

Cea mai mare parte a silicagelurilor modificate pentru CLÎP sunt obținute folosind clorsilanii mono-, di- sau trifuncționali. În funcție de această funcționalitate, faza modificată chimic poate prezenta caracteristici diferite, determinate de structura moleculară a speciei chimice legate pe silicagel. Prezența sau absența apei la sinteză și condițiile de reacție determină obținerea de faze staționare monomerice, polimerice sau oligomerice ce au caracteristici diferite [2,7,13,15,17,20,23]. Fazele monomerice sunt obținute utilizând silani mono-, di- sau trifuncționali în absența urmelor de apă. Aceste faze au aspectul unui strat monomolecular legat chimic, dar trebuie menționat că distribuția catenelor la suprafața silicagelului nu este chiar uniformă [13,17,20].

Din motive sterice, 50% din grupările silanol nu pot reacționa. Densitatea maximă de legare chimică pentru grupele *n*-alchildimetilsilil este de 4,1 $\mu mol/m^2$ [7,13]. Pentru același silicagel, densitatea maximă de legare chimică scade cu creșterea lungimii catenei legate [13,25-30]. Studiile privitoare la influența lungimii catenei legate chimic au arătat o stabilitate mai mare a fazelor cu catene mai lungi [24-35].

Optimizarea condițiilor de reacție, utilizarea *n*-alchilhidrogenosilanilor [17], a silanilor cu grupări funcționale diferite [13, 36], a modificatorilor end-capping [37,38] duc la creșterea gradului de acoperire.

Datele din literatură privitor la faza staționară silicagel modificat *n*-octadecil sunt bogate [24-34].

În continuarea studiului efectuat asupra influenței lungimii catenei n-alchil în separările prin CSS, s-a utilizat o metodă originală pentru modificarea chimică a silicagelului R (Institutul de Chimie "Raluca Ripan" Cluj-Napoca) [39-41] cu un modificator trifuncțional.

Chim. VIRGINIA COMAN, dr. chim. CONSTANTIN MĂRUȚOIU, ing. chim. MIUȚA BRIE, Institutul de Chimie "Raluca Ripan" Cluj-Napoca; Prof. dr. GHEORGHE MARCU, Universitatea "Babeș-Bolyai" Cluj-Napoca, Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică

În această lucrare se prezintă sinteza și caracterizarea prin analiză elementară de carbon și hidrogen, măsurători de suprafață specifică, spectroscopie în infraroșu și testare cromatografică a silicagelului R modificat chimic *n*-octadecil. De asemenea, este prezentată separarea și identificarea unui amestec de șase compuși benzo(a)pirenici (B(a)P) pe straturile obținute cu silicagel R modificat chimic *n*-octadecil.

Partea experimentală

Sinteza fazei staționare modificată chimic, silicagel R n-octadecil

Silicagelul R modificat chimic *n*-octadecil a fost obținut în două etape:

Sinteza modificatorului *n*-octadeciltriclorsilan (abreviat $nC_{18}SiCl_3$)

n-Octadeciltriclorsilanul a fost sintetizat prin reacția de hidrosililare a 1-octadecenei cu triclorsilanul (1:1, mol/mol) în prezența catalizatorului, acidul hexacloroplatinic (5.10^{-5} atom.gram Pt/l). Reacția a fost efectuată pe baie de ulei, într-un balon cu fund rotund (250 ml), prevăzut cu trei gâturi utilizate pentru: refrigerent ascendent, pâlnie de picurare și termometru. În balon s-au introdus: 30 ml triclorsilan ($\rho(20^oC) = 1{,}340$ g/cm^3) și $0{,}3.10^{-5}$ g catalizator. Din pâlnia de picurare, sub agitare magnetică continuă, s-au adăugat în picături 104 ml 1-octadecenă ($\rho = 0{,}790$ g/cm^3) la o temperatură a masei de reacție de 50-60°C. După adăugarea întregii cantități de 1-octadecenă, amestecul de reacție a fost menținut sub agitare magnetică la 110°C timp de 4 h. Reacția a decurs cu randament de 89%. Produsul obținut a fost studiat cu ajutorul analizei elementare și a spectroscopiei în infraroșu.

Sinteza silicagelului R modificat chimic *n*-octadecil (abreviat SiO_2-nC_{18} (R))

Silicagelul R modificat n-octadecil a fost obținut prin reacția silicagelului R cu modificatorul *n*-octadeciltriclorsilan (2,5:1, g/g) preparat în etapa precedentă. Sinteza a fost efectuată pe baie de apă, într-un balon cu fund rotund (250 ml) cu trei gâturi, prevăzut cu refrigerent ascendent, pâlnie de picurare, agitator mecanic, termometru și barbotor de gaz. În balon s-au introdus 100 g silicagel R și 300 ml xilen, mediu de reacție. Amestecului de reacție încălzit la 60°C i s-au adăugat din pâlnia de picurare 36 ml *n*-octadeciltriclorsilan în picături. Reacția a fost condusă timp de 4 h la 60°C, sub agitare mecanică continuă. Produsul rezultat a fost răcit, apoi filtrat pe pâlnie Buchner și spălat succesiv cu xilen, clorură de metilen și eter etilic anhidru.

Produsul a fost obținut cu un randament de 86%, are aspectul unei pulberi albe și nu este umectat de apă. Silicagelul R modificat chimic *n*-octadecil a fost caracterizat prin analiză elementară (carbon, hidrogen), măsurători de suprafață specifică, spectroscopie IR și testare cromatografică pe strat subțire.

Spectroscopie IR

Spectrele IR au fost înregistrate pe un spectrofotometru Zeiss-Jena Specord 75. Spectrele IR ale 1-octadecenei și *n*-octadeciltriclorsilanului au fost obținute în tehnica film, iar spectrele silicagelului și silicagelului modificat *n*-octadecil, în pastilă de KBr.

Testare cromatografică

Separările cromatografice au fost realizate pe plăci de sticlă (10x14 cm; 0,3 mm) preparate atât cu silicagel R nemodificat, cât și cu silicagel R modificat *n*-octadecil. Pasta depusă pe plăci a fost obținută prin amestecarea fazei staționare cu un liant organic (5%) dizolvat în alcool etilic.

Soluțiile standard (0,1%) a șase coloranți (tabelul 2) au fost preparate, individual și în amestec, în alcool etilic.

Plăcile cromatografice spotate au fost developate pe o distanță de 10 cm prin tehnica ascendentă cu amestecul ternar, benzen-acetonă-apă (15:85:2, v/v/v), într-o cameră N saturată.

Utilizare în cromatografia pe strat subțire cu faze inverse

Au fost separați și identificați șase derivați ai benzo(a)pirenului (B(a)P) (tabelul 3) pe plăci cu silicagel R modificat *n*-octadecil și indicator de fluorescență F_{254} pentru CSS. S-au preparat soluții standard (0,05%), individual și în amestec, în benzen. Spoturile au fost aplicate cu micropipete Brand. Plăcile spotate au fost developate pe o distanță de 10 cm prin tehnica ascendentă cu amestecul ternar benzen-acetonă-apă (70:30:1 v/v/v), într-o cameră N saturată. B(a)P au fost vizualizați în lumină UV la 254 și respectiv 366 nm, cu ajutorul unei lămpi Camag.

Rezultate şi discuţii

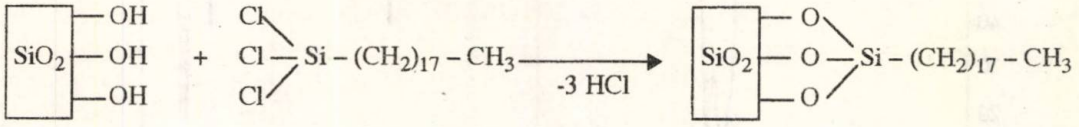
Cele două etape ale sintezei silicagelului R modificat *n*-octadecil sunt reprezentate de ecuaţiile reacţiilor (1) şi (2):

Sinteza modificatorului trifuncţional ($nC_{18}SiCl_3$):

$$CH_3\text{-}(CH_2)_{15}\text{-}CH{=}CH_2 + HSiCl_3 \xrightarrow{Pt^{4+}} CH_3\text{-}(CH_2)_{16}\text{-}CH_2\text{-}SiCl_3 \quad (1)$$

1-octadecenă triclorsilan *n*-octadeciltriclorsilan

Sinteza silicagelului R modificat n-octadecil (SiO_2-nC_{18}(R)):



silicagel *n*-octadeciltriclorsilan silicagel modificat *n*-octadecil

În vederea caracterizării fizico-chimice şi a testării cromatografice a silicagelului R modificat *n*-octadecil s-au efectuat studii asupra intermediarului (*n*-octadeciltriclorsilan) şi a produsului finit.

Caracterizarea *n*-octadeciltriclorsilanului s-a realizat cu ajutorul analizei elementare şi a spectroscopiei IR. Rezultatele analizei elementare ale modificatorului, $C_{18}H_{37}SiCl_3$, (calculat: C, 55,74; H, 9,35%; găsit: C, 55,41; H, 9,28%) indică o bună concordanţă între valorile calculate şi cele experimentale.

În figurile 1 şi 2 sunt redate spectrele IR ale 1-octadecenei şi *n*-octadeciltriclorsilanului înregistrate sub formă de film. Studiul comparativ al acestor spectre confirmă formarea *n*-octadeciltriclorsilanului prin dispariţia benzilor atribuite vibraţiilor caracteristice pentru dubla legătură din 1-octadecenă [ν(C=C) 1644 cm^{-1}, ν(H-C=) 3080 cm^{-1}, δ(H-C=) 910 cm^{-1}], respectiv a benzii atribuite vibraţiei ν(Si-H) 2257 cm^{-1}, prezentă în spectrul triclorsilanului.

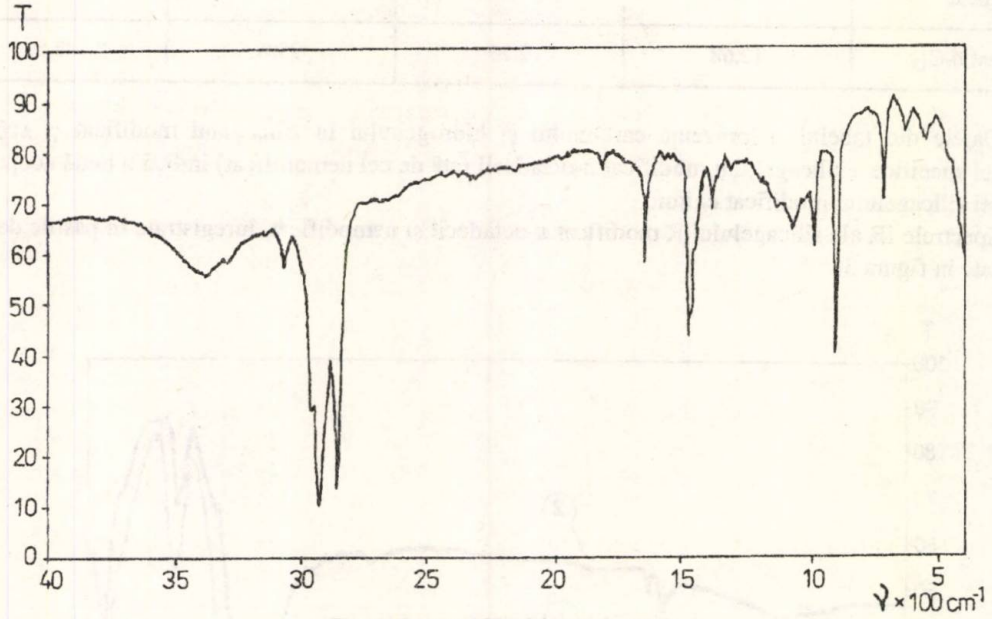


Fig. 1. Spectrul IR al 1-octadecenei

Spectrul *n*-octadeciltriclorsilanului indică apariţia benzilor caracteristice grupării $\rightarrow C\text{-}SiCl_3$ din domeniul 500-700 cm^{-1}, şi anume: $\nu_{as}(\text{-}SiCl_3)$ 590 cm^{-1}, $\nu_s(SiCl_3)$ 570 cm^{-1} şi ν(Si-C) 695 cm^{-1}.

Caracterizarea silicagelului R *n*-octadecil s-a realizat cu ajutorul analizei elementare, prin măsurători de suprafaţă specifică, spectroscopie IR şi testare cromatografică pe strat subţire. Rezultatele analizei elementare (carbon, hidrogen) ale măsurătorilor de suprafaţă specifică (metoda BET) şi gradul de acoperire [17, 41] sunt prezentate în tabelul 1.

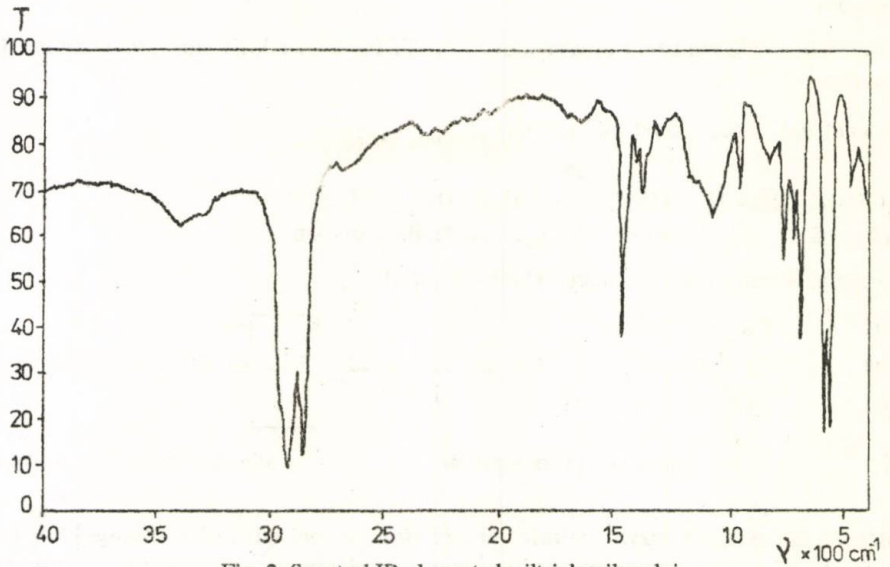


Fig. 2. Spectrul IR al *n*-octadeciltriclorsilanului

Tabelul 1

GRADUL DE ACOPERIRE A SUPRAFEȚEI SILICAGELULUI *n*-OCTADECIL
(% C, %H; SUPRAFAȚA SPECIFICĂ - S_{BET}; GRAD DE ACOPERIRE - α)

Silicagel	%C	%H	S_{BET}, m^2/g	α, $\mu mol/m^2$
nemodificat	-	-	278,0	-
modificat *n*-C_{18}	12,68	2,73	95,2	2,5

Datele din tabelul 1 (prezența carbonului și hidrogenului în silicagelul modificat și scăderea suprafeței specifice a silicagelului modificat *n*-octadecil față de cel nemodificat) indică o bună acoperire a suprafeței silicagelului modificat chimic.

Spectrele IR ale silicagelului R modificat *n*-octadecil și nemodificat, înregistrate în pastile de KBr, sunt redate în figura 3.

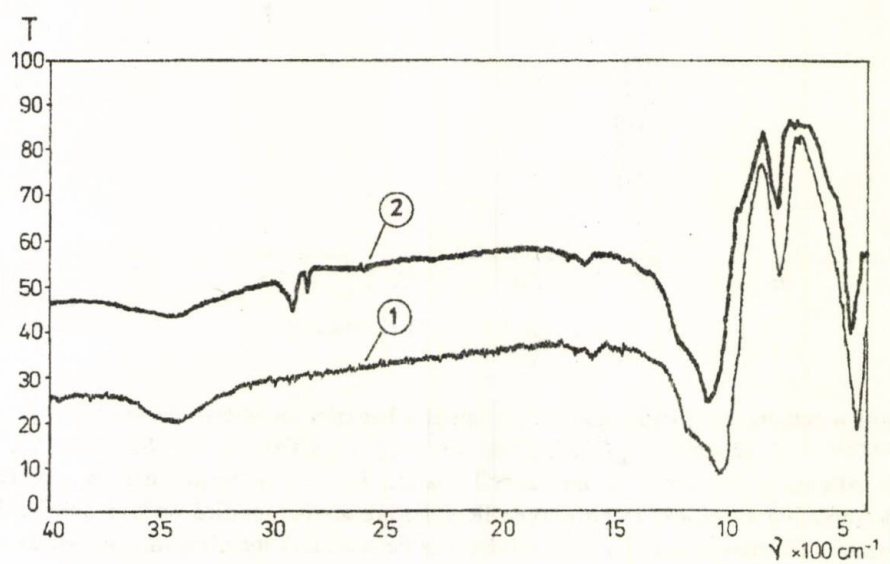


Fig. 3. Spectrul IR al silicagelului R: (*1*) nemodificat; (*2*) modificat *n*-octadecil

Spectrul IR al silicagelului R modificat *n*-octadecil indică modificările superficiale obținute, și anume:

- reducerea numărului de grupări silanol și creșterea varietății de legături Si-O reflectate în scăderea intensității benzii ν(OH) în intervalul 3200-3600 cm^{-1} și modificarea formei benzilor ν(Si-O) și ν(Si-O-Si) observate între 800-1300 cm^{-1},

- apariția grupărilor metilenice (-CH_2-) evidentă din prezența benzii noi caracteristice vibrației ν(CH) din regiunea 2800-3000 cm^{-1},

- absența benzii caracteristice vibrației ν(Si-Cl) din intervalul 550-700 cm^{-1}, pusă în evidență în spectrul modificatorului *n*-$C_{18}SiCl_3$.

Rezultatele obținute din testarea cromatografică sunt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

VALORILE hR_f ALE COLORANȚILOR SEPARAȚI PE PLĂCI CROMATOGRAFICE CU SILICAGEL R ȘI SILICAGEL R MODIFICAT *n*-OCTADECIL[1]

Nr. crt.	Colorant	hR_f				Culoarea spotului
		SiO_2		SiO_2-*n*C_{18}		
		*	**	*	**	
1	Albastru de toluidină	3	3	5	6	albastru
2	Cristal violet	4	6	35	35	mov
3	Negru de Sudan	78	78	53	53	albastru închis
				38	38	albastru
4	Indofenol	73	73	71	72	lila
5	Galben de Sudan	76	75	66	66	portocaliu
6	Sudan II	80	80	60	60	roșu deschis

[1] Fază mobilă: benzen - acetonă - apă (15:85:1, v/v/v); * = individual; ** = amestec.

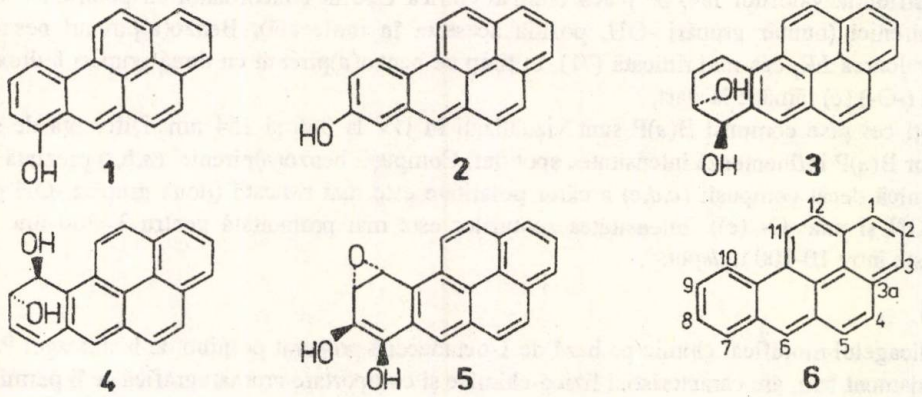


Fig. 4. Denumirea și structurile chimice ale benzo(a)pirenilor studiați:
(1) benzo(*a*)piren-7-hidroxi, *a*; (2) benzo(*a*)piren-8-hidroxi, *b*;
(3) benzo(*a*)piren-*trans*-7,8-dihidrodiol, *c*; (4) benzo(a)piren-*trans*-9,10-dihidrodiol, *d*;
(5) benzo*(a)*piren-*trans*-7,8-diol-9,10-epoxi, *e*; (6) benzo(*a*)piren, *f*

Din datele tabelului 2 reiese că pe straturile cu fază inversă se obțin separări mult mai bune. Developarea cu faza mobilă ternară (benzen-acetonă-apă (15:85:1, v/v/v)) permite o bună separare a celor șase coloranți. Acest fapt se datorează silicagelului modificat nepolar, care prezintă caracteristici cromatografice diferite de cele ale silicagelului nemodificat și permite utilizarea unor faze mobile mai polare, și chiar a eluenților apoși. De asemenea, se poate observa modificarea ordinii de migrare a coloranților (cristal violet, negru de Sudan, galben de Sudan, Sudan II). În cazul colorantului negru de Sudan, se observă separarea acestuia în doi componenți pe faza staționară silicagel R modificat *n*-octadecil. În condițiile silicagelului modificat chimic, spoturile sunt bine conturate și nu prezintă coadă ca în cazul silicagelului R nemodificat.

Datele tabelului 3 prezintă separarea și identificarea unor B(a)P, și anume a unor derivați hidroxi ai benzo(a)pirenului (fig. 4).

Tabelul 3

VALORILE hR_f ȘI VIZUALIZAREA ÎN UV, ÎNAINTE ȘI DUPĂ DEVELOPARE, A UNOR B(*a*)P SEPARAȚI PE PLĂCI CROMATOGRAFICE CU SILICAGEL R *n*-OCTADECIL [1]

B(*a*)P	hR_f	Vizualizare UV		
		înainte	după	
			366 nm[2]	254 nm[3]
a	30	albastru deschis	lila	lila
b	25	albastru	albastru	albastru
c	21	violet	violet	violet
d	15	violet	violet	violet
e	0	albastru-violet	violet	violet
f	71	galben-verzui	albastru-verzui	violet-verzui

[1] fază mobilă: benzen-acetonă-apă (70:30:1, v/v/v); [2] fondul plăcii închis; [3] fondul plăcii verzui.

Distribuția valorilor hR_f pe placa cromatografică este în concordanță cu polaritatea compușilor benzo(*a*)pirenici (număr grupări -OH, poziția acestora în moleculă). Benzo(a)pirenul nesubstituit (*f*) prezintă valoarea hR_f cea mai ridicată (71), în timp ce benzo(*a*)pirenul cu două grupări hidroxi (-OH) și una epoxi (-O-) (*e*) rămâne la start.

Toți cei șase compuși B(*a*)P sunt vizualizați în UV la 366 și 254 nm. Diferența de structură a compușilor B(*a*)P influențează intensitatea spotului. Compușii benzo(*a*)pirenici (*a,b,f*) prezintă intensitate mai puternică decât compușii (*c,d,e*) a căror polaritate este mai ridicată (două grupări -OH (*c,d*); două grupări -OH și una -O- (*e*)). Intensitatea spoturilor este mai pronunțată pentru λ=366 nm. Limita de detecție este între 10-100 μg/spot.

Concluzii

Silicagelul modificat chimic pe bază de 1-octadecenă preparat pornind de la silicagel R, se obține cu un randament bun, are caracteristici fizico-chimice și comportare cromatografică ce îi permit utilizarea ca fază staționară în cromatografia pe strat subțire cu fază inversă.

Datele obținute din studiile efectuate arată:

- modificarea suprafeței suportului anorganic din hidrofilă în hidrofobă;
- formarea unei noi faze staționare modificate chimic nepolar;
- avantajul utilizării silicagelului modificat *n*-octadecil în cromatografia pe strat subțire cu fază inversă la separări și identificări de substanțe.

Bibliografie

1. MAJORS, R.E., LC-GC Int. **7**, 1994, p. 490
2. UNGER, K.K. și LORK, K.D., Eur. Chromatogr. News, **2**, 1988, p. 14
3. BRINKMAN, U.A.T. și DE VRIES, G., J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun., **5**, 1982, p. 476
4. FALKENHAGEN, J. și DIETRICH, P.G., Int. Chromatogr. Lab., **24**, 1994, p. 11
5. HETEM, M.J.J., DE HAAN, J.W., CLAESSENS, H.A., CRAMERS, C.A., DEEGE, A. și SCHOMBURG, G., J.Chromatogr., **540**, 1991, p. 53
6. BIERNAT, J.F. și KONIECZKA, P., Separation Purification Methods, **23**, 1994, p. 77
7. GEISS, F., Fundamentals of Thin-Layer Chromatography, Ed. Hüthig, Heidelberg, 1987, p. 226
8. ALBERT, K. și BAYER, E., J. Chromatogr., **544**, 1991, p. 345
9. HETEM, M.J.J., Ph. D. Thesis: A Fundamental Study of Chemically Modified Silica Surfaces in Chromatography, Eindhoven, 1990
10. WIRTH, M.J., LC-GC Int., **7**, 1994, p. 626
11. KIRKLAND, J.J. și HENDERSON, J.W., J. Chromatogr. Sci., **32**, 1994, p. 473
12. DORSEY, J.G., COOPER, W.T., WHEELER, J.F., BARTH, H.G. și FOLEY, J.P., Anal. Chem., 66, 1994, 500R
13. HERON, S. și THAPLA, A., Analusis, **21**, 1993, 327
14. HAUK, H.E., J. Planar Chromatogr.-Mod. TLC, **5**, 1992, p. 7
15. SANDOVAL, J.E. și PESEK, J.J., Anal. Chem., **63**, 1991, p. 2634
16. MATUS, Z. și OHMACHT, R., Chromatographia, **30**, 1990, p. 318
17. MEIOUET, F., FELIX, G., TAIBI, H., HOMMEL, H. și LEGRAND, A.P., Chromatographia, **31**, 1991, p. 335
18. KRAUSE, E., SMETTAN, D., LOTH, F. și HERMA, H.L., J. Chromatogr., **520**, 1990, p. 263
19. PESEK, J.J. și RASHET, W., Chromatographia, **30**, 1990, p. 442
20. KIRKLAND, J.J., GLAJCH, J.L. și FARLEE, R.D., Anal. Chem., **61**, 1989, p. 2
21. ZHANG, R., XIE, Z., ZHAO, R., Li, X., LIU, G., AGUILAR, M.I. și HEARN, M.T.W., Anal. Chem., **63**, 1991, p. 1861
22. SCHMID, J., ALBERT, K. și BAYER, E., J. Chromatogr. A, **694**, 1995, p. 333
23. UNGER, K.K., BECKER, N. și ROUMELIOLITIS, P., J. Chromatogr., **125**, 1976, p. 115
24. HETEM, M.J.J., DE HAAN, J.W., CLAESSENS, H.A., VAN DE VEN, L.J.M., CRAMERS, C.A. și KINKEL, J.N., Anal. Chem., **62**, 1990, p. 2288
25. STAROVEROV, S.M. și FADEEV, A.YU., J. Chromatogr., **544**, 1991, p. 77
26. HANSEN, S.H., HELBOE, P. și THOMSEN, M.A., J. Chromatogr., 544, 1991, p. 53
27. ALBERT, K. și BAYER, E., J. Chromatogr., **544**, 1991, p. 345
28. BREUER, M.R.P., CLAESSENS, H.A. și CRAMERS, C.A., Chromatographia, **38**, 1994, p. 137
29. KOWALSKA, T., WITKOWSKA, B. și MROZEK, T., Planar Chromatogr.-Mod. TLC, **4**, 1991, p. 385
30. KOWALSKA, T. și WITKOWSKA-KITA, B., J. Planar Chromatogr.-Mod. TLC, **4**, 1991, p. 446
31. HETEM, M., DE HAAN, J., CLASSENS, H., MUSSCHE, P.H. și CRAMERS, C., Chromatographia, **29**, 1990, p. 473
32. SANDOVAL, J.E. și PESEK, J.J., Anal. Chem., **63**, 1991, p. 2634
33. HETEM, M.J.J., DE HAAN, J.W., CLAESSENS, H.A. și CRAMERS, C.A., J. Chromatogr., **540**, 1991, p. 53
34. ENGELHARDT, H., LÖW, H. și GÖTZINGER, W., J. Chromatogr., **544**, 1991, p. 371
35. LODKOWSKI, R., KRUSZYNSKA, E., SUPRYNOWICZ, Z. și BUSZEWSKI, B., Chem. Anal., Varșovia, **39**, 1994, p. 543
36. LORK, K.D., UNGER, K.K. și KINDEL, J.N., J. Chromatogr., **352**, 1986, p. 199
37. MATUS,Z. și OHMACHT, R., Chromatographia, **30**, 1990, p. 318
38. SOLTES, L., Biomedical Chromatography, **6**, 1992, p. 43
39. COMAN, V., MĂRUȚOIU, C., MARCU, G. și GRECU, R., Rev. Chim. (București), **45**, 1994, P. 781
40. COMAN, V., MĂRUȚOIU, C., MARCU, G. și PINTEA, C., Rev. Chim. (București), **46**, 1995, p. 742
41. COMAN, V., MĂRUȚOIU, C., MARCU, G. și ROȘCA, A., Rev. Chim. (București), **47**, 1996, p. 450

Intrat în redacție: 27 II 1996

NICOLAE D. TOTIR
MARIA ILEANA IONIȚĂ

Comportarea fotoelectrochimică a electrodului de nichel modificat cu amestec de metaloporfirine

C.Z.: 541.13

A new type of photoelectrode based on a metalloporphyrines mixture deposited on an oxidised nickel working electrode support, photoelectrochemically modified, in 0.5 M NaOH as electrolyte, by using cyclic voltammetry method, has been reported.
An original, simplified obtaining procedure is also reported.
Along with the surface modification of the electrode support, high peak current density increases have been recorded.

Se poate afirma la ora actuală că electrochimia semiconductorilor evoluează în două direcții legate pe de o parte de proprietățile electrocatalitice ale unor semiconductori (în special oxidici) și pe de altă parte de conversia fotoelectrochimică a energiei solare, ce reflectă în fond existența a două modalități distincte de abordare a problemelor legate de electrochimia semiconductorilor.

Astfel, electrocataliza urmărește aplicațiile tehnologice pe când studiul conversiei energiei solare în sisteme fotoelectrochimice a dus la o mai bună fundamentare teoretică a înțelegerii fenomenelor ce au loc la interfața semiconductor/electrolit, aplicațiile tehnologice în domeniu părând a fi însă mai îndepărtate.

Se observă în ultimul timp o apropiere între cele două domenii ținând seama că pe de altă parte a fost pusă în evidență posibilitatea utilizării unor semiconductori nedegenerați, ca materiale de electrod în sintezele electrochimice [1-4], iar pe de altă parte în conversia fotoelectrochimică a energiei solare au fost obținute rezultate încurajatoare prin realizarea unor alți semiconductori decât cei mono și policristalini [5-9].

Există speranța că apropierea celor două direcții să aibă ca rezultat nu doar o mai bună fundamentare teoretică a proceselor electrocatalitice, ci o mai largă aplicare în practică a sistemelor fotoelectrochimice de conversie.

Această lucrare propune un nou tip de electrod semiconductor, cu parametri cinetici superiori, utilizabil în studiul conversiei energiei solare în sisteme fotoelectrochimice și cu posibile aplicații practice în sinteze de produși utili.

Partea experimentală

Sistemul investigat constă dintr-un electrod de lucru metalic cu structură stratificată și un electrod auxiliar: fir de Pt, imersați într-o soluție alcalină: NaOH 0,5 M. Ca electrod de referință s-a folosit electrodul saturat de calomel.

Structura stratificată a electrodului de lucru folosește ca metal de bază nichelul de înaltă puritate (99,99%), un strat compact de oxid de nichel obținut prin oxidare electrochimică și un strat de amestec de metaloporfirine: 5,10,15,20 tetrafenilporfinatul de zinc (ZnTPP): 5,10,15,20 tetrafenilporfinatul de nichel (NiTPP), în raport în greutate 1:1. Detalii tehnologice legate de etapele de pregătire a electrodului sunt prezentate în lucrările [10,11].

Sistemul a fost iluminat la lungimile de undă ale picurilor de absorbție specifice celor două metaloporfirine preluate din spectrele lor de absorbție în vizibil.

Dr.chim. NICOLAE N.TOTIR, Academia Română, Institutul de Chimie Fizică "I.G.Murgulescu", București;
ing. MARIA ILEANA IONIȚĂ, S.C. ZECASIN S.A., București

Iluminarea a fost realizată cu o lampă de cuarț, de medie presiune, 200 W, utilizându-se la filtrarea fascicolului luminos filtre de interferență Carl Zeiss Jena.

Determinările au fost efectuate folosind metoda voltametriei ciclice, care a permis prin particularitățile ciclovoltamogramelor înregistrate precum și din valorile parametrilor cinetici determinați din aceste curbe, studiul proceselor de electrod la interfața semiconductor/electrolit cu transformarea fotoelectrochimică a suportului pe un anumit domeniu de potențial.

Rezultate și discuții

Studiul structurii propuse a urmărit îmbunătățirea performanțelor, precum și simplificarea procedeului de obținere, raportat la electrozii prezentați pe bază de metaloporfirine [10,11].

Prin depunerea simultană a celor două metaloporfirine în amestec s-a dorit valorificarea transferului de sarcină ridicat, ușurat datorită contactului Ni oxidat electrochimic/NiTPP, studiat anterior, care a dus la fotoefecte mari (creșteri de ~ 60 ori a curentului de pic cu modificarea ordinului de mărime), precum și asocierea metaloporfirinei ZnTPP care a dus, pentru structura testată corespunzătoare, la valori mari ale parametrilor cinetici realizați [12].

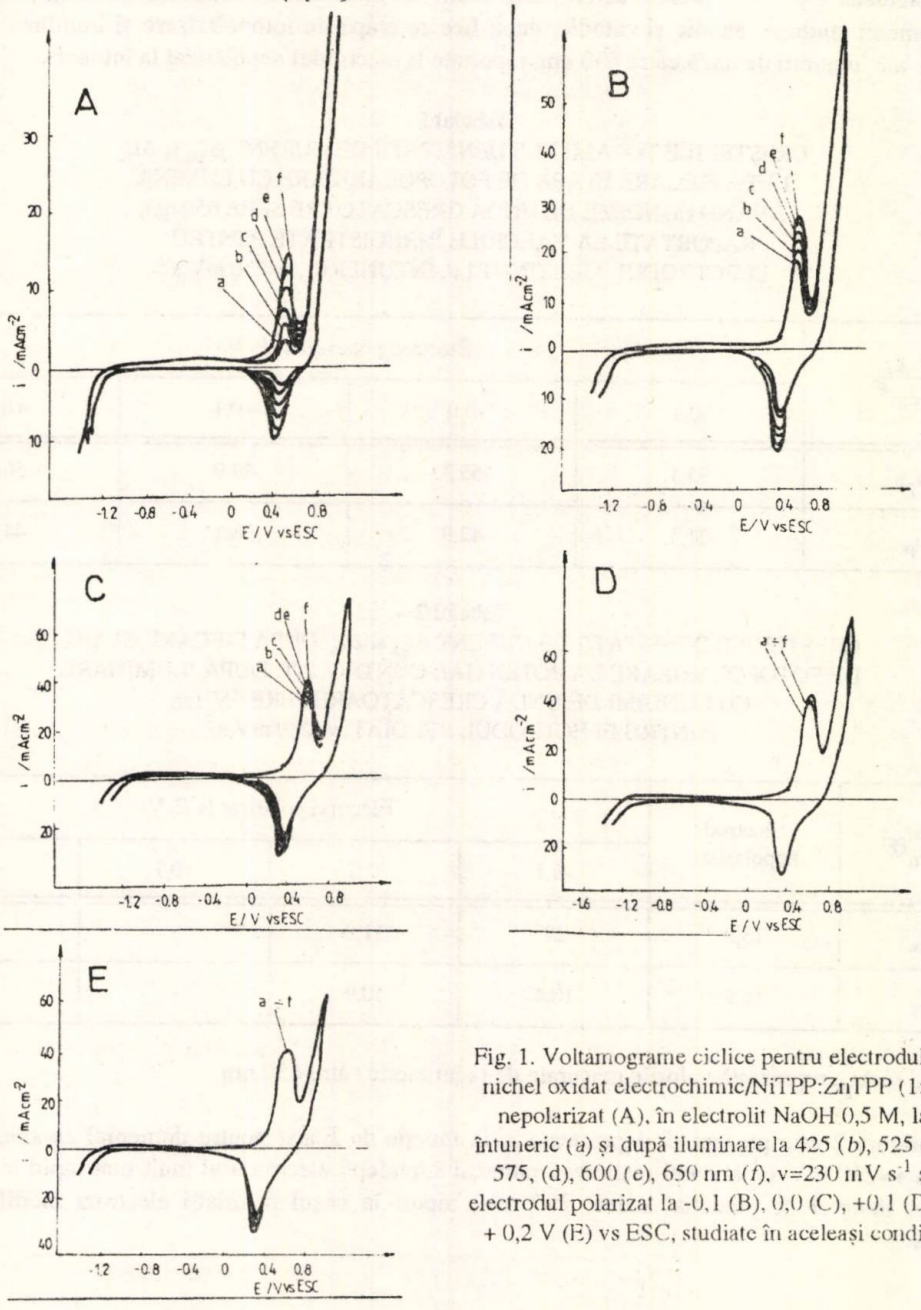


Fig. 1. Voltamograme ciclice pentru electrodul de nichel oxidat electrochimic/NiTPP:ZnTPP (1:1) nepolarizat (A), în electrolit NaOH 0,5 M, la întuneric (*a*) și după iluminare la 425 (*b*), 525 (*c*), 575, (d), 600 (*e*), 650 nm (*f*), v=230 mV s^{-1} și electrodul polarizat la -0,1 (B), 0,0 (C), +0,1 (D) și + 0,2 V (E) vs ESC, studiate în aceleași condiții

Suportul propus a fost supus iluminării cu baleierea potențialului pe un domeniu de potențial de 2...2,5 V, pentru cazurile: întuneric: λ=425 nm; λ=525 nm; λ=575 nm; λ=600 nm; λ=650 nm, la o viteză de baleiere cuprinsă între 230 și 1200 mV s^{-1}, în electrolit NaOH 0,5 M. S-au efectuat în continuare fotopolarizări succesive cu lumină monocromatică având λ=650 nm, cu intercalarea de cicluri de iluminări cu baleierea potențialului de lucru, în aceleași condiții realizate ca și iluminările dinaintea ciclului de fotopolarizări.

Figura 1 prezintă ciclovoltamogramele înregistrate la întuneric și sub iluminare înainte și după fiecare etapă de fotopolarizare la potențial controlat a electrodului, punând în evidență obținerea unui electrod cu performanțe ridicate, având un curent de pic cuprins între 61,6 și 146,4 mA cm^{-2}, corespunzător unei viteze de baleiere de la 230 la 1200 mV s^{-1}.

Se constată intensificarea procesului de electrod odată cu aplicarea etapelor de fotopolarizare la potențial controlat și intervenția lungimii de undă, fără modificarea sa.

Curenții de pic înregistrează o creștere succesivă pe tot intervalul de potențial studiat, de ~ 13,4 ori, cu modificarea ordinului de mărime.

În tabelelel 1 și 2 sunt prezentate creșterile totale ale densității curentului de pic Δi_{pa} și Δi_{pc} pentru ambele domenii studiate: anodic și catodic, după fiecare etapă de fotopolarizare și iluminare cu valori crescătoare ale lungimii de undă către 650 nm, raportate la electrodul nepolarizat la întuneric.

Tabelul 1

CREȘTERILE TOTALE ALE DENSITĂTII DE CURENT Δi_{pa} și Δi_{pc} DUPĂ FIECARE ETAPĂ DE FOTOPOLARIZARE CU LUMINĂ AVÂND LUNGIME DE UNDĂ CRESCĂTOARE SPRE 650 nm, RAPORTATE LA VALORILE ÎNREGISTRATE PENTRU ELECTRODUL MENTINUT LA ÎNTUNERIC, v=230 mV s^{-1}

Δi_{pa} , Δi_{pc}, mA cm^{-2}	Electrod polarizat la E, V			
	-0,1	0,0	+0,1	+0,2
Δi_{pa}	33,1	55,3	49,9	56,3
Δi_{pc}	24,5	42,9	38,1	44,5

Tabelul 2

CREȘTERILE DENSITĂȚII DE CURENT Δi_{pa} și Δi_{pc} DUPĂ FIECARE ETAPĂ DE FOTOPOLARIZARE LA POTENȚIAL CONTROLAT, DUPĂ ILUMINARE CU LUNGIMI DE UNDĂ CRESCĂTOARE SPRE 650 nm PENTRU ELECTRODUL STUDIAT, v=230 mV s^{-1}

Δi_{pa}, Δi_{pc}, mA cm^{-2}	Electrod nepolarizat	Electrod polarizat la E, V			
		-0,1	0,0	+0,1	+0,2
Δi^*_{pa}	15,8	12	11,8	-	8,8
Δi^*_{pc}	10,8	10,4	10,9	-	8

* Δi_{pa} și Δi_{pc} reprezintă valorile măsurate de la întuneric către 650 nm.

În figura 2 este prezentată dependența i_p în funcție de E atât pentru domeniul anodic, cât și cel catodic, la v=230 mV s^{-1} arătând realizarea saturării suprafeței electrodului mult mai rapid întrucât este necesar un interval de potențial redus: 300 mV, raport la cazul celorlalți electrozi modificați, deja menționați.

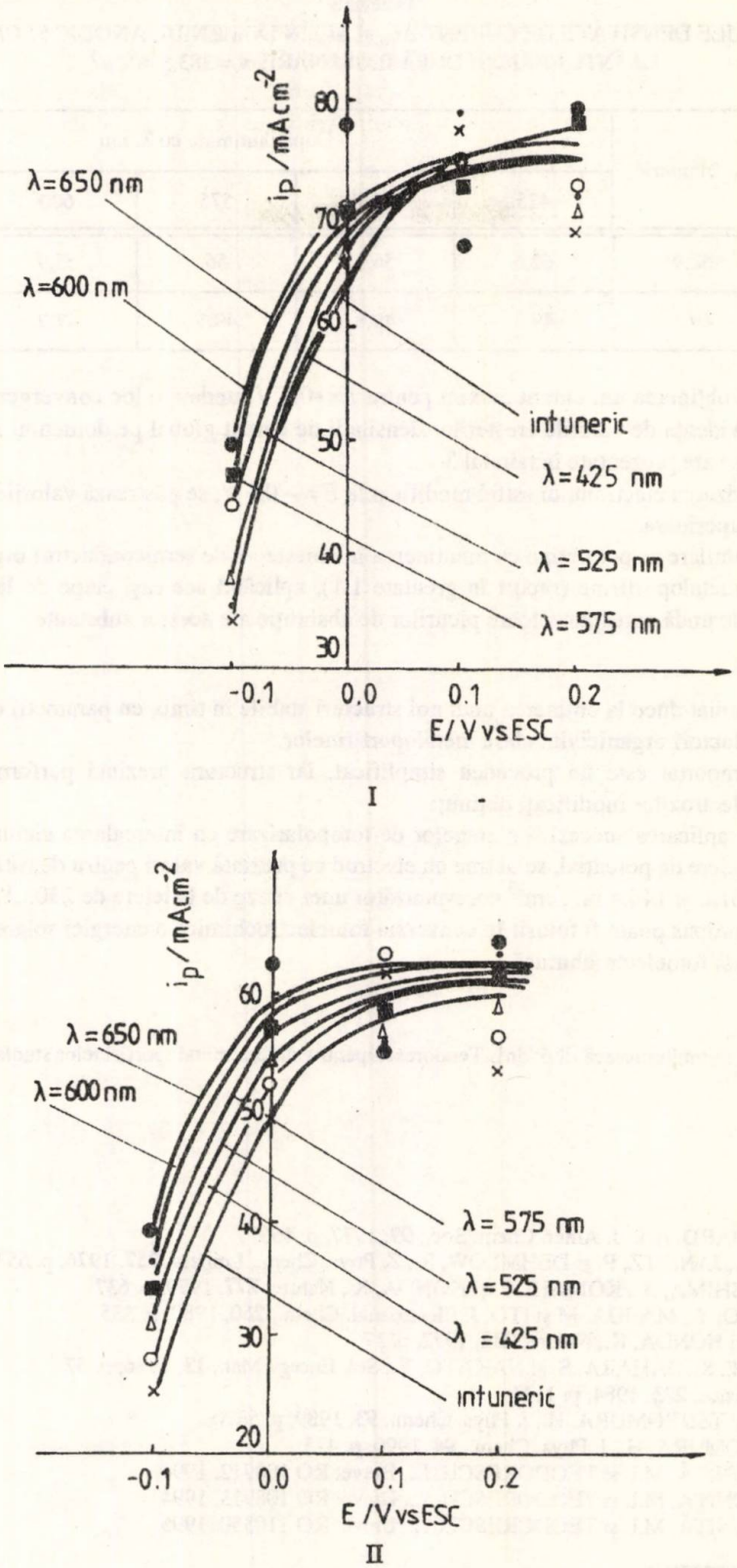


Fig. 2. Dependența curent de pic în funcție de potențialul de polarizare, în electrolit NaOH 0,5 M, pentru electrodul de nichel oxidat electrochimic/NiTPP: ZnTPP (1:1), la întuneric și după iluminare, în domeniul anodic (I) și catodic (II), la v = 383,3 mV s^{-1}

Tabelul 3

CREȘTERILE DENSITĂȚII DE CURENT Δi_{pa} și Δi_{pc}, ÎN DOMENIUL ANODIC ȘI CATODIC, LA ÎNTUNERIC ȘI DUPĂ ILUMINARE, v = 383,3 mV s^{-1}

Δi_{pa}, Δi_{pc}, mA cm^{-2}	La întuneric	După iluminare cu λ, nm				
		425	525	575	600	650
Δi_{pa}	62,9	62,6	56,9	56	55,9	53,4
Δi_{pc}	49,3	49,9	49,8	49,1	47,2	45,1

Se constată obținerea unui curent maxim pentru E=+0,2 V, unde are loc convergența dependențelor studiate, pusă în evidență de valorile creșterilor densității de curent global pe domeniul anodic și catodic, la întuneric și iluminare prezentate în tabelul 3.

Prin repolarizarea electrodului astfel modificat la E = – 0,1 V, se păstrează valorile curenților de pic de la polarizarea superioară.

Rezultate similare se pot obține cu menținerea în amestecul de semiconductori organici a NiTPP și folosirea oricărei metaloporfirine (raport în greutate 1:1), aplicând aceleași etape de lucru electrodului, însă cu lungimile de undă corespunzătoare picurilor de absorbție ale acestor substanțe.

Concluzii

Sistemul studiat duce la obținerea unei noi structuri stabile în timp, cu parametri cinetici superiori, utilizând semiconductori organici din clasa metaloporfirinelor.

Procedeul raportat este un procedeu simplificat, iar structura prezintă performanțele cele mai ridicate din seria electrozilor modificați obținuți.

Astfel, prin aplicarea succesivă a etapelor de fotopolarizare cu intercalarea ciclurilor de iluminări intermediare și baleiere de potențial, se obține un electrod ce prezintă valori pentru densitățile curenților de pic cuprinse între 61,6 și 146,4 mA cm^{-2} corespunzător unei viteze de baleiere de 230...1200 mV s^{-1}.

Electrodul propus poate fi folosit în conversia fotoelectrochimică a energiei solare, cuplat cu un alt electrod într-o celulă fotoelectrochimică.

Notă: Autorii doresc să mulțumească dlui. dr.L.Teodorescu pentru sinteza metaloporfirinelor studiate în acest articol.

Bibliografie

1. FRANK, S.N. și BARD, A.J., J. Amer. Chem. Soc., **99**, 1977, p. 4667
2. LANDSBERG, R., JANIETZ, P. și DEHMLOW, R., Z. Phys. Chem., Leipzig, **257**, 1976, p. 657
3. INONE, T., FUJISHIMA, A., KONISHI, S. și HONDA, K., Nature, **277**, 1979, p. 637
4. IKEDA, S., SAITO, Y., MAEDA, M și ITO, J. Electroanal. Chem., **260**, 1989, p. 335
5. FUJISHIMA, A. și HONDA, K., Nature, **238**, 1972, p. 37
6. TSUBOMURA, H., SUGAHARA, S. și NAKATO, Y., Sol. Energy Mat., **13**, 1986, p. 57
7. HELLER, A., Science, **223**, 1984, p. 1141
8. UCHIHARA, T. și TSUBOMURA, H., J. Phys. Chem., **93**, 1989, p. 5870
9. ONO, J. și TSUBOMURA, H., J. Phys. Chem., **94**, 1990, p. 415
10. TOTIR, N.D., IONIȚĂ, M.I. și TEODORESCU, L., Brevet RO 108912, 1994
11. TOTIR, N.D., IONIȚĂ, M.I. și TEODORESCU, L., Brevet RO 108913, 1994
12. TOTIR, N.D., IONIȚĂ, M.I. și TEODORESCU, L., Brevet RO 110350, 1995

Intrat în redacție: 20 XII 1995

OCTAVIAN RADOVICI
IOAN ROMAN

Influenţa alierii asupra comportării anodice a nichelului şi superaliajelor cu baza nichel

C.Z.: 669.24/.245

The paper analyses chromium, iron, copper, aluminium and titanium alloying influences on the anodic behaviour of nickel and nickel base superalloys: electrochemical characteristics of the active area, the passivation and the passivity range. Quantitative relations between secondary anodic maxima and some hardening and carbide phases forming element concentration levels are presented. The study is based on investigation data obtained for nickel binary alloys and for seven nickel base superalloys.

Nichelul este componenta de bază a unei categorii de aliaje destinate fabricării unor repere ce lucrează la temperaturi ridicate în condiţii de solicitare mecanică severă şi de mediu agresiv. Industria aeronautică, producţia de motoare de aviaţie, reprezintă cel mai important beneficiar al acestor aliaje, cunoscute sub numele de superaliaje cu baza nichel.

Apărute în urmă cu cinzeci de ani, superaliajele au fost perfecţionate continuu pentru îmbunătăţirea caracteristicilor mecanice, de refractaritate şi rezistenţă anticorozivă, anii '60 marcând apariţia caracterului de compozit al acestor materiale, datorat realizării, utilizării şi optimizării unor faze durificatoare cum este faza γ'.

Cea mai importantă cale de incrementare a performanţelor acestor materiale este modificarea compoziţiei chimice. Compoziţia chimică şi microstructura superaliajelor cu baza nichel este complexă, putându-li-se atribui caracterul de materiale polielectrodice.

Elementele de aliere din superaliajele cu baza nichel pot fi clasificate după cum urmează:

- elemente durificatoare ale soluţiei solide: cobalt, crom, fier, molibden, wolfram, taliu;
- elemente care formează precipitate durificatoare: aluminiu, titan (faza γ'), niobiu (faza γ'');
- elemente care îmbunătăţesc rezistenţa la oxidare la temperaturi ridicate: aluminiu, crom, taliu;
- elemente care îmbunătăţesc proprietăţile la fluaj: bor, zirconiu.

Toate aceste elemente influenţează şi caracteristicile electrochimice ale superaliajelor. O parte dintre acestea, cromul, fierul, cuprul, titanul şi aluminiul sunt analizate în lucrare în ceea ce priveşte influenţa lor asupra domeniului specific al oxidării active, curentului critic de pasivare, densităţii de curent în regiunea pasivă şi asupra amplitudinii acestei regiuni.

Partea experimentală

Analiza influenţei alierii asupra comportării anodice a nichelului şi superaliajelor cu baza nichel se bazează pe investigaţiile electrochimice efectuate asupra unui număr de şapte aliaje comerciale, a căror compoziţie chimică este dată în tabelul 1.

Prof.dr.doc. OCTAVIAN RADOVICI, Universitatea Politehnica Bucureşti, Facultatea de Chimie Industrială; ing. IOAN ROMAN, Metav S.A. Bucureşti

Tabelul 1

COMPOZIȚII CHIMICE SUPERALIAJE, % gr.

Nr. crt.	Marcă superaliaj	Categorie superaliaj	Ni	Co	Fe	Cr	Mo	W	Nb	Ti	Al	Cu	Mn
1	MSRR 7040	durificare	48,8	20	0,5	20,5	5,9	0,1	0,1	2,2	0,5	0,1	0,5
2	LH 10791	γ	51,3	19,7	0,4	20,2	5,49	0,02	0,02	0,02	0,41	0,05	0,19
3	INCONEL 100		60,8	15,0	-	10,0	3,0	-	-	4,7	5,5	-	-
4	INCONEL 713C	durificare	72,2	0,37	0,11	13,62	4,38	0,05	2,16	0,97	5,91	0,01	-
5	GMR 235	γ'	48,01	15,0	10,0	15,5	5,0	-	-	2,0	4,0	-	0,13
6	LH 9853		60,14	9,52	0,07	8,89	0,02	10,13	0,01	1,51	5,52	0,02	-
7	INCONEL 718	durificare γ''	52,8	0,03	18,54	19,0	3,05	-	5,0	0,9	0,6	0,05	0,1

Investigațiile electrochimice au constat în urmărirea evoluției în timp a potențialului mixt de electrod pe durata a circa patru ore, în soluție de acid sulfuric 1N, la 30°C și în trasarea curbelor de polarizare potențiostatică [1], tot în acid sulfuric 1N, la 30°C, cu viteza de 50 mV/5 min. Aceste date experimentale s-au analizat comparativ cu comportarea electrochimică a unor aliaje binare de nichel, în același electrolit.

Rezultate experimentale și discuții

În figurile 1÷7 sunt prezentate curbele de polarizare ale superaliajelor examinate, completate cu aspecte microstructurale caracteristice unor oxidări anodice selective la potențial fix.

Pe aceeași scară a potențialului este reprezentată evoluția în timp a potențialului mixt de electrod [2], ca o caracteristică de material, cu un grad ridicat de specificitate în raport cu subgrupa de superaliaje cu baza nichel căreia îi aparține aliajul.

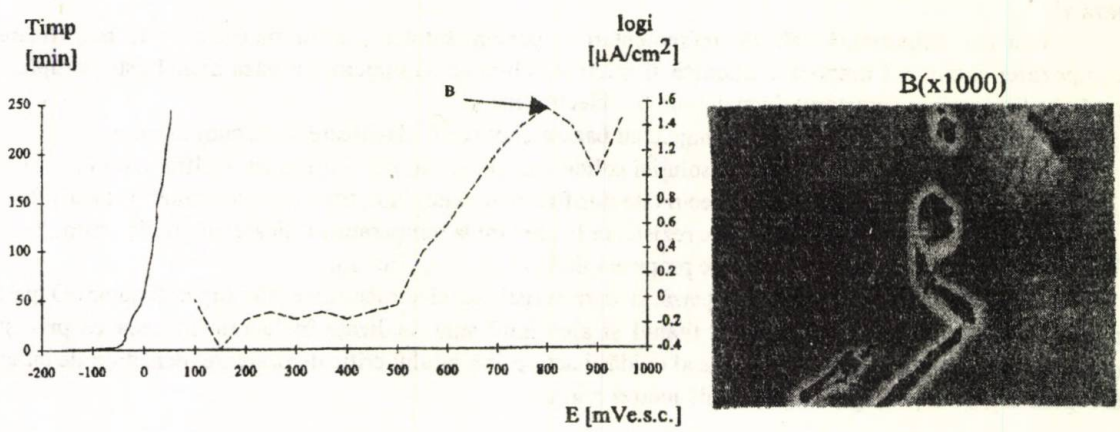


Fig. 1. MSRR 7040 elaborat în aer

– – – – Curbă de polarizare potențiostatică în H_2SO_4 1N la 30°C, v=50mV/5min

——— Curbă de dependență potențial de coroziune-timp, în H_2SO_4 1N, la 30°C

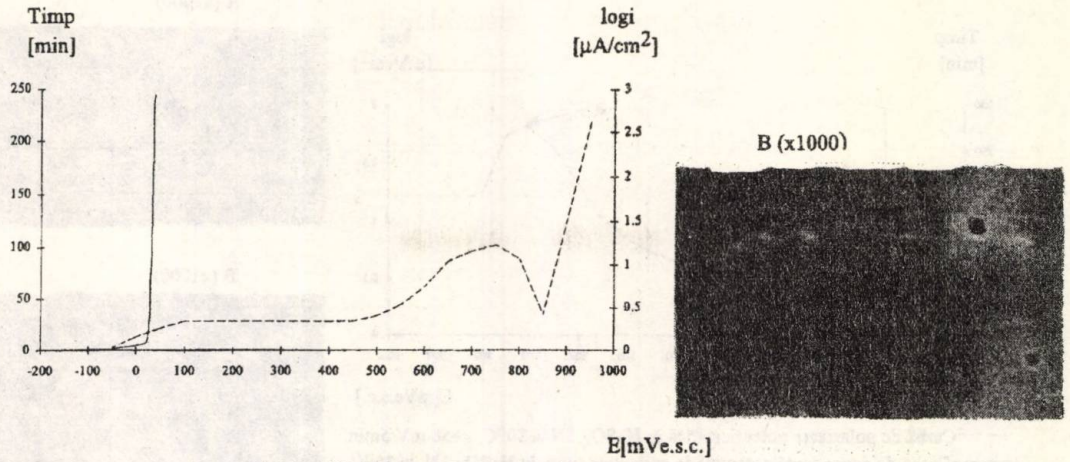
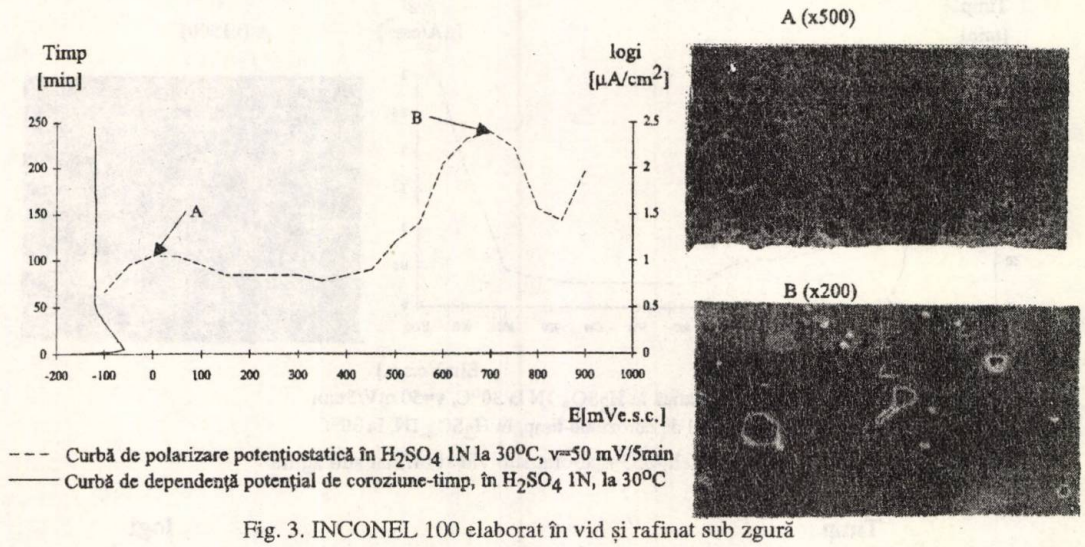


Fig. 2. LH 10791 elaborat sub vid și rafinat sub zgură

----- Curbă de polarizare potențiostatică în H_2SO_4 1N la 30°C, v=50mV/5min

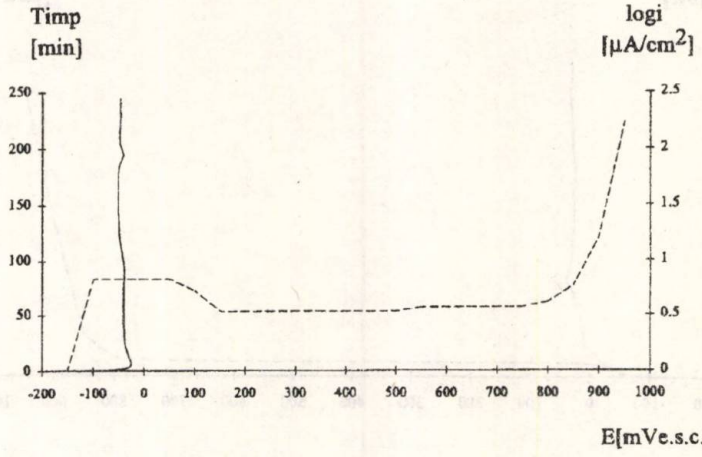
—— Curbă de dependență potențial de coroziune-timp, în H_2SO_4 1N, la 30°C



--- Curbă de polarizare potențiostatică în H_2SO_4 1N la 30°C, v=50 mV/5min

—— Curbă de dependență potențial de coroziune-timp, în H_2SO_4 1N, la 30°C

Fig. 3. INCONEL 100 elaborat în vid și rafinat sub zgură



---- Curbă de polarizare potențiostatică în H_2SO_4 1N la 30°C, v=50 mV/5min

—— Curbă de dependență potențial de coroziune-timp, în H_2SO_4 1N, la 30°C

Fig. 4. INCONEL 713 elaborat sub vid și rafinat sub zgură

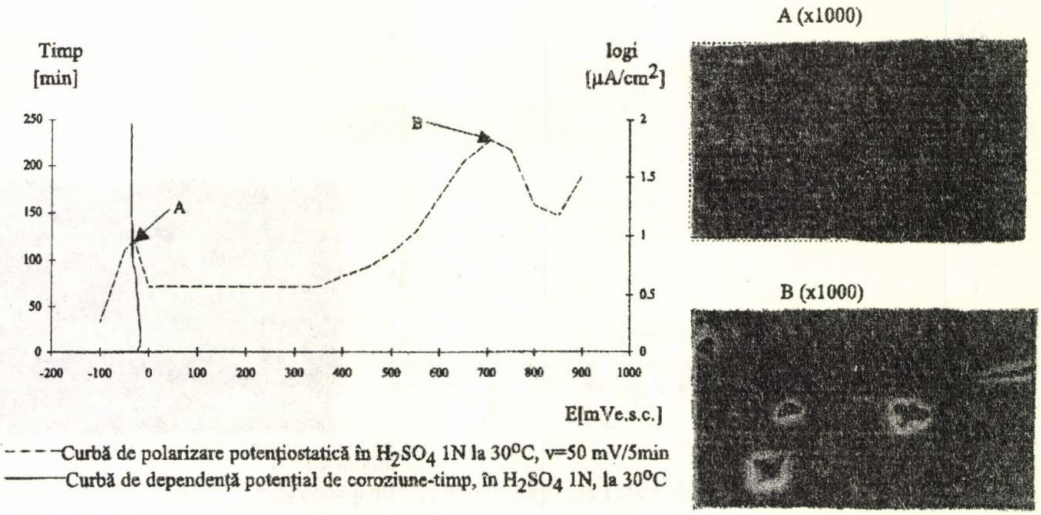


Fig. 5. GMR 235 elaborat în aer

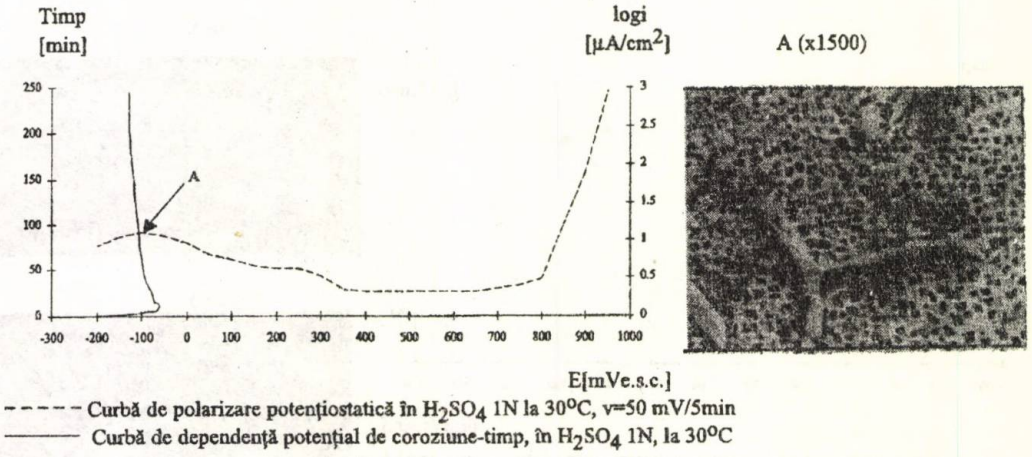


Fig. 6. LH 9853 elaborat sub vid și rafinat sub zgură

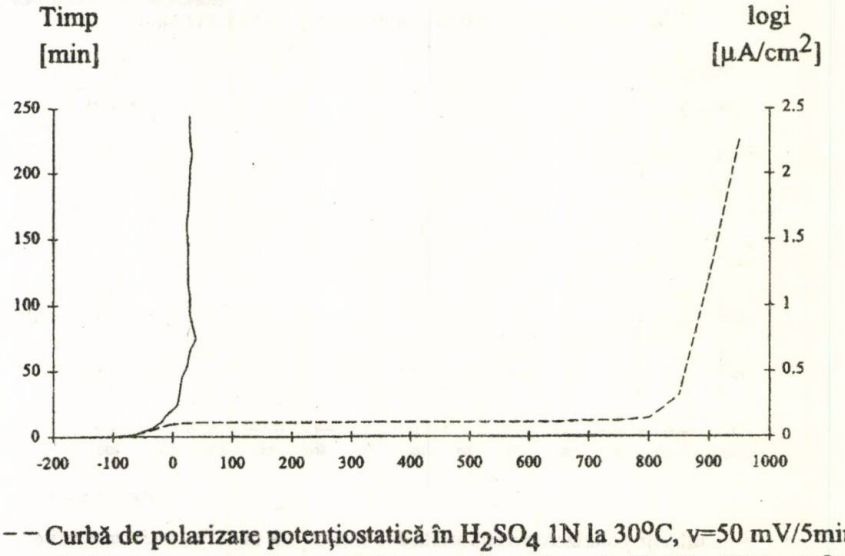


Fig. 7. INCONEL 718 elaborat sub vid și rafinat sub zgură

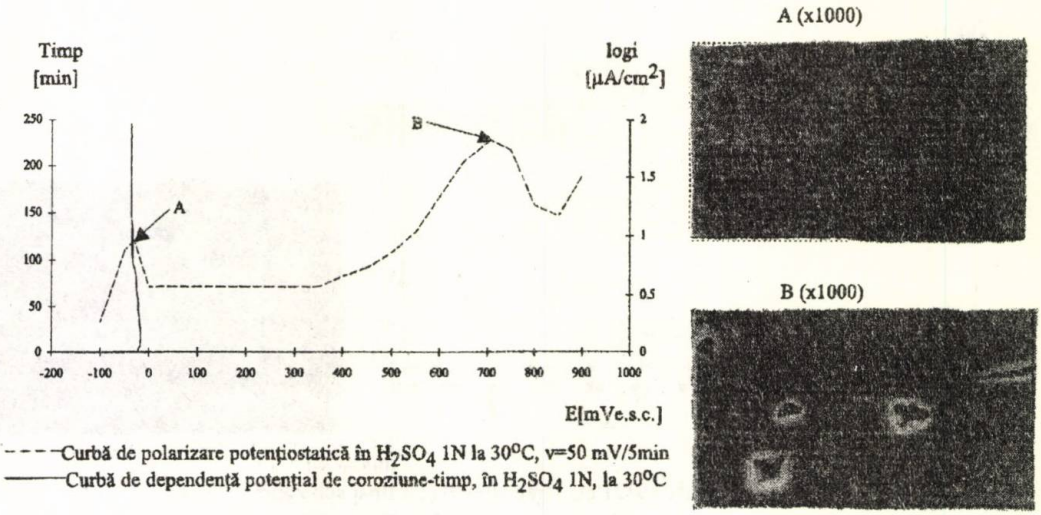


Fig. 5. GMR 235 elaborat în aer

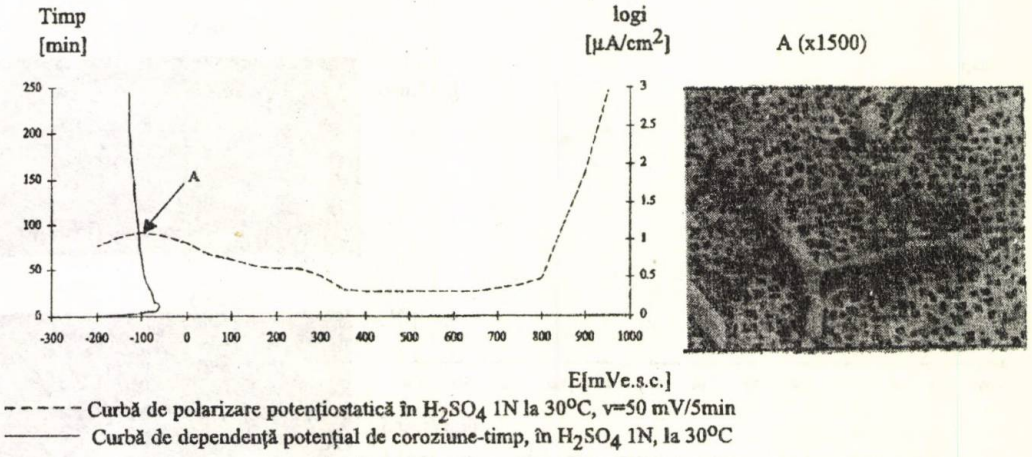


Fig. 6. LH 9853 elaborat sub vid și rafinat sub zgură

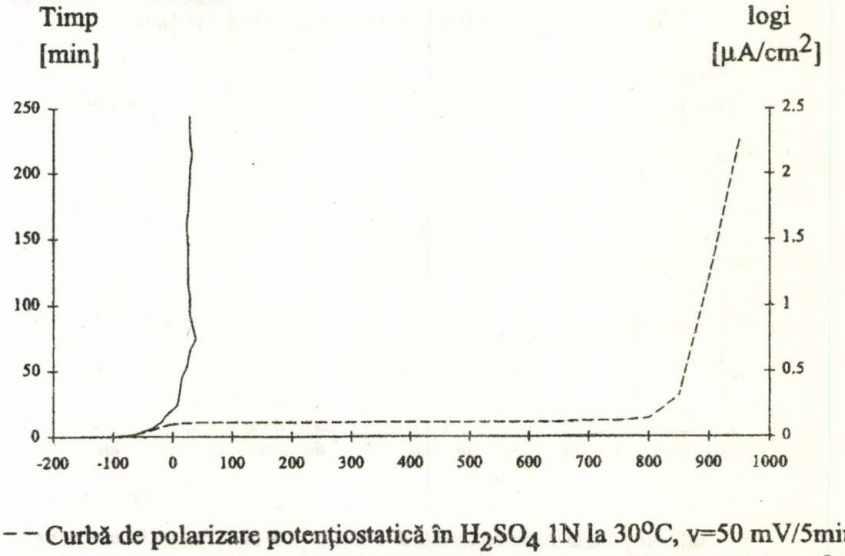


Fig. 7. INCONEL 718 elaborat sub vid și rafinat sub zgură

Nichelul se oxidează, la polarizarea anodică, la valența 2, în fază solidă [3]:

$Ni + H_2O = NiO + 2H+ + 2e^-$

Diagrama Pourbaix aferentă descrie și alte reacții termodinamic posibile în condițiile experimentale, dar reacția menționată poate fi considerată reacție de referință [4]. Alte procese, de transport și superficiale, completează, desigur, procesul de electrod în ansamblu și procesul de pasivizare a nichelului.

În aliaje binare Ni-Cr [5], cromul își manifestă calitățile de pasivizare binecunoscute (fig. 8), cu creșterea conținutului de crom curentul critic de pasivizare scade drastic, potențialul de pasivizare devine mai puțin nobil și scade, de asemenea, curentul de pasivitate. Toate aceste influențe se regăsesc la superaliajele cu baza nichel.

Superaliajele cu baza nichel durificate prin durificarea soluției solide au un conținut de crom mai ridicat, (tabelul 1), datorat calităților sale durificatoare, menționate anterior. Acest conținut este situat în jurul a 20% gr., mai mare ca al superaliajelor durificate prin precipitate γ'.

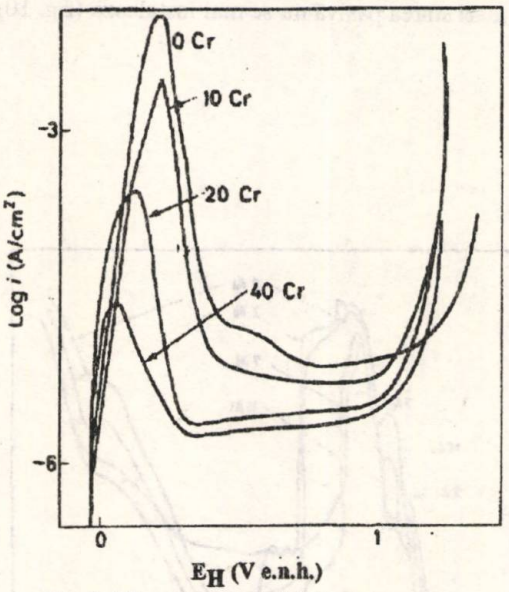


Fig. 8. Efectul conținutului de crom asupra comportării aliajelor Ni-Cr în H_2SO_4 1N, (deaerat cu hidrogen) la 25°C, polarizare potențiostatică, v=25 mV/3 min

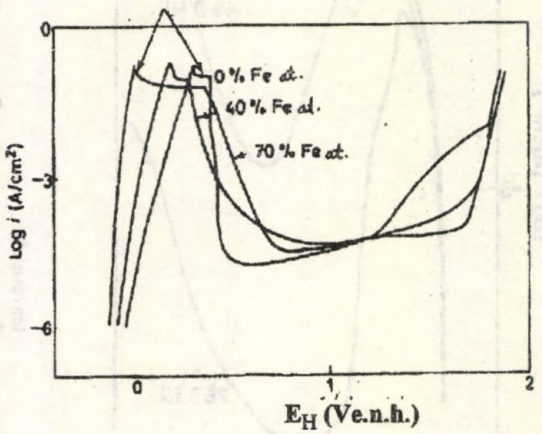


Fig. 9. Efectul conținutului de fier asupra comportării aliajelor Ni-Fe în H_2SO_4 1N, (deaerat cu hidrogen) la 25°C, polarizare potențiostatică, v=25 mV/3 min [6]

Pasivizarea spontană în acid sulfuric 1N a superaliajelor marca MSRR 7040 și LH 10791 (tabelul 1), curentul mai mic de pasivitate, 0,7-2μA/cm^2 al acestora, se datorează indubitabil influenței cromului, chiar în contextul existenței în compoziție a încă 10-12 elemente de aliere.

Superaliajele durificate prin precipitate γ', cu un conținut de 9-13% crom, prezintă la polarizare un curent critic net de pasivizare și un curent de pasivitate mai mare, 5-7 μA/cm^2.

Superaliajul marca GMR 235 durificat prin precipitate γ' dar și cu conținut de crom de 15,5% prezintă la polarizarea potențiostatică un curent de pasivitate intermediar, de 3,7 μA/cm^2.

Conform diagramei Pourbaix, în condițiile experimentale utilizate cromul suferă o oxidare anodică în fază solidă, la ionul său trivalent, după reacțiile:

$$Cr + H_2O = CrO + 2H^+ + 2e^-$$

$$2CrO + H_2O = Cr_2O_3 + 2H^+ + 2e^-$$

ionul Cr^{3+} regăsindu-se pe suprafața aliajului ca oxid.

Figura 9 reprezintă curbele de polarizare trasate pentru aliaje binare Ni-Fe, cu diferite conținuturi de fier.

Creșterea conținutului de fier lărgește domeniul activ de oxidare anodică, reducând zona de pasivitate.

Numai superaliajele mărcile GMR 235 și INCONEL 718 conțin fier în cantități semnificative, 10% gr. și respectiv 18,5 % gr.

Analiza comparativă a comportării electrochimice a acestor aliaje față de celelalte mărci luate în studiu relevă faptul că fierul nu imprimă proprietăți specifice în ceea ce privește pasivizarea anodică sau domeniul de pasivitate. Se poate aprecia că nichelul și ansamblul celorlalte elemente de aliere definesc preponderent comportarea anodică a superaliajelor.

Conform celor menționate, fierul se distribuie în soluția solidă γ a superaliajelor cu baza nichel, fără să aibă o comportare individuală, alături de crom, molibden, wolfram și cobalt, influențând potențialul mixt de electrod al materialelor: superaliajele marca GMR 235 și INCONEL 718 prezintă cele mai nobile valori ale potențialului mixt de electrod, -55 și respectiv -75 mVe.s.c

Din punct de vedere termodinamic, la pH 0 și potențiale impuse în domeniul -10÷+1200 mVe.n.h., fierul suferă oxidări anodice la ionii săi Fe^{2+} și Fe^{3+} și nu sunt motive de a aprecia că acest element de aliere are vreo contribuție la pasivizarea superaliajelor cu baza nichel, așa cum s-a observat și experimental.

Creșterea concentrației de cupru în aliajul binar Ni - Cu îngreunează până la un punct pasivizarea materialului (în electrolit H_2SO_4 1N), la concentrații mai mari starea pasivă nu se mai instalează (fig. 10).

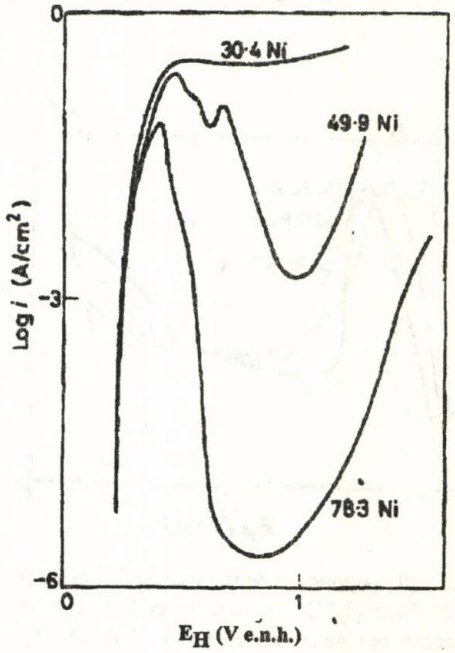


Fig. 10. Comportarea aliajelor Ni-Cu în H_2SO_4 1N, (deaerat cu azot) la 25°C, polarizare potențiostatică, v=400mV/h [7]

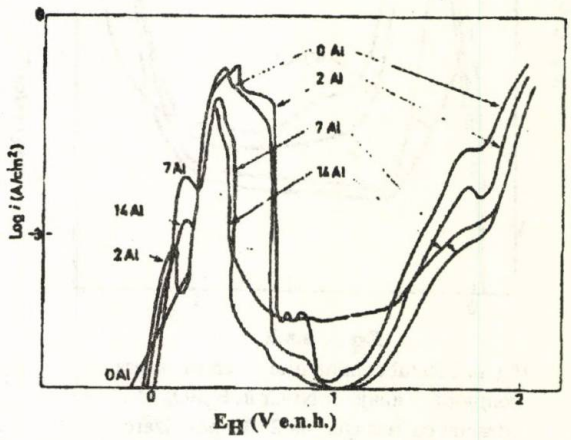


Fig. 11. Comportarea anodică a aliajelor Ni-Al în H_2SO_4 1N, (deaerat cu hidrogen) la 25°C, polarizare potențiostatică, v=20mV/3 min [8]

Această comportare se datorează oxidării cuprului metalic la ionii săi bivalenți, proces fără formare de oxizi, ce devine dominant pe măsură ce concentrația de cupru crește în aliaj.

Această influență a cuprului face ca în superaliajele cu baza nichel concentrația scăzută a acestui element de aliere să fie o regulă. Prezența sa în superaliaj urmărește, probabil, optimizarea unor proprietăți metalurgice. Sub aspect electrochimic prezența cuprului, conținut în soluția solidă γ, poate influența potențialul mixt de electrod al superaliajelor în sensul înnobilării substanțiale a acestuia.

Titanul și aluminiul sunt elemente de aliere care alături de crom îmbunătățesc caracteristicile de pasivizare ale nichelului în soluții apoase.

În figura 11 se poate observa deplasarea spre valori mai negative a potențialului de pasivizare și a curentului de pasivitate, odată cu creșterea conținutului de aluminiu al aliajelor binare Ni-Al.

Proporția acestor elemente de aliere în superaliajele cu baza nichel este dictată de tipul de durificare a materialului. În superaliajele durificate prin durificarea soluției solide γ sau prin precipitate γ' suma concentrațiilor celor două elemente de aliere se situează în domeniul 0-3,5% gr., mai ales pe seama titanului care se regăsește nu numai dispersat ci și sub formă de carburi durificatoare de tipul MC.

Aceste carburi, alături de cele de molibden, de tipul M_6C, sunt responsabile pentru maximele secundare înregistrate la polarizarea anodică a superaliajelor cu baza nichel aparținând tuturor categoriilor, (fig. 1,2,3,5și 6).

Tabelul 2

RELAȚIA CONCENTRAȚIEI UNOR ELEMENTE DE ALIERE (FORMATOARE DE CARBURI) ALE SUPERALIAJELOR CU BAZA NICHEL CU PROCESELE ANODICE DE ELECTROD ÎN DOMENIUL 600-800 mVe.s.c. (POLARIZARE POTENȚIOSTATICĂ în H_2SO_4 1N, t=30°C, V=50 mV/5 min)

Nr crt.	Marcă superaliaj	Compoziție chimică				Maxim de curent, % gr. [μA/cm^2]
		Cr	Ti	Mo	W	
1	MSRR 7040	20,5	2,2	5,9	0,1	1,6
2	LH 10791	20,2	2,02	5,49	0,02	1,3
3	INCONEL 100	10,0	4,7	3,0	-	2,4
4	INCONEL 713C	13,62	0,97	4,38	0,05	-
5	GMR 235	19,5	2,0	5,0	10,13	1,9
6	LH 9853	8,89	1,51	0,02	10,13	-
7	INCONEL 718	19,0	0,9	3,05	-	-

Analiza acestor figuri relevă că cele mai importante maxime secundare (din zona 600-800 m Ve.s.c) apar la superaliajele ce prezintă o sumă a concentrațiilor Ti+Mo de 7-8% gr. (tabelul 2).

Se poate observa, de asemenea, că aceste maxime secundare nu apar în cazurile unor conținuturi de titan sub 2% gr., chiar la conținuturi ridicate de wolfram.

Titanul și aluminiul se utilizează în producția de superaliaje cu baza nichel în primul rând pentru durificarea acestora prin precipitate γ', cu formula generală Ni_3 (Al, Ti). Potențialul mixt electrochimic al acestei faze, cu conținut ridicat de aluminiu și titan, face ca ea să sufere preferențial oxidări anodice la polarizare, aspect lesne evidențiat de analiza microstructurală a epruvetelor polarizate [9].

Procesul de electrod, în ceea ce privește cele două elemente de aliere și în condițiile experimentale utilizate, se referă la oxidarea continuă a aluminiului la ionul său trivalent, iar în cazul titanului, la oxidarea lui la ionul tetravalent, cu eventuala formare a bioxidului său monohidratat.

Numai superaliajele durificate prin precipitate γ' (cu un conținut de 6÷9 % gr. Ti+Al) prezintă la polarizare procese tipice de pasivizare, cu potențial și curent critic nete. Celelalte se pasivizează spontan, titanul și aluminiul aflându-se dispersate în soluția solidă, cum s-a arătat.

Concluzii

Elementele de aliere influențează comportarea anodică a nichelului într-un mod specific.

Alierea cu crom îmbunătățește proprietățile de pasivizare ale nichelului și ale superaliajelor cu baza nichel. Curentul critic de pasivizare scade drastic, potențialul de pasivizare devine mai puțin nobil și scade, de asemenea, curentul de pasivitate. La concentrații de crom de 20% gr., în cazul superaliajelor cu baza nichel durificate prin durificarea soluției solide, pasivizarea are loc spontan (în soluții de acid sulfuric 1N), iar curentul de pasivitate are valori minime, 0,7÷2 μA/cm^2. Curentul de pasivitate crește (5÷7 μA/cm^2) cu scăderea concentrației cromului la 9÷13% gr., cazul superaliajelor durificate prin precipitate de fază γ'. De asemenea, aceste superaliaje suferă la polarizarea în acid sulfuric procese de pasivizare electrochimică nete.

Dacă în aliajele binare Ni-Fe creșterea concentrației fierului lărgește domeniul activ de oxidare anodică, reducând zona de pasivitate, în superaliajele cu baza nichel, fierul, dispersat în soluția solidă γ, nu modifică semnificativ procesul electrochimic de oxidare. În cazurile studiate, mărcile de superaliaje GMR 235 și INCONEL 718, alierii cu fier i s-a atribuit o înnobilare ușoară a potențialului mixt de electrod.

Alierea cu cupru a nichelului înrăutățește proprietățile sale de pasivizare electrochimică, precum și calitatea stării pasive (se înregistrează o creștere a curentului de pasivitate). Cu ajutorul cuprului, conținut în soluția solidă γ, se poate ajusta potențialul mixt de electrod al superaliajelor cu baza nichel în sensul înnobilării acestuia.

Aluminiul produce o deplasare spre valori mai negative a potențialului de pasivizare, o îngustare a domeniului activ și o scădere a curentului critic de pasivare și a curentului de pasivitate.

Concentrații între 0÷3,5% gr. a sumei Ti+Al favorizează pasivizarea spontană în acid sulfuric 1N a superaliajelor cu baza nichel. Superaliajele cu 6÷9% gr. Ti+Al, durificate prin precipitate γ', prezintă la polarizarea în acid sulfuric procese de pasivizare electrochimică.

În domeniul 600÷800 Ve.s.c au loc oxidări ale carburilor de titan și molibden, la superaliajele cu un conținut de minimum 2% gr. titan și 7÷8% gr. Ti+Mo, putându-se stabili relații cantitative între nivelul conținutului acestor elemente și valoarea maximului de curent înregistrat.

Bibliografie

1.* * *, ASTM G5-78 Standard Reference Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic ANodic Polarisation Measurements
2. RADOVICI, O. și ROMAN, I., Estimarea potențialelor mixte de electrod ale superaliajelor pe baza compoziției lor chimice, Conferința Națională de Chimie și Inginerie Chimică, București, octombrie 1993
3. POURBAIX, M., Atlas d'equilibres éléctrochimiques, Paris, Guatier-Villars & Co, 1963
4. TURNER, M., THOMPSON, G.E. și BROOK, P.A., Corrosion Science, **13**, 1973, p. 985
5. HODGE, F.G. și WILDE, B.E., Corrosion, **26**, 1970, p. 146
6. ECONOMY, G., SPEISER, R., BECK, F.H. și FONTANA, M.G., J. Electrochem. Soc., **108**, 1961, p. 337
7. OSTERWALD, J. și UHLNG, H.H., J. Electrochem. Soc., **108**, 1961, p. 515
8. CROW, W.B., MYERS, J.R. și MARVIN, B.D., Corrosion, **27**, 1971, p. 459
9. CIOLAC, S., ROMAN, I. și NIȚĂ, P., Rev. Chim., (București), **39**, nr. 9, 1988, p. 798

Intrat în redacție: 22.II.1995

Cronică

ANVELOPELE - IMPACT ECOLOGIC
Simpozion cu participare internațională, București, 1996

Societatea de Chimie din România și *Tofan Grup S.A.* au organizat în zilele de 19-20 septembrie 1996 un simpozion cu participare internațională, consacrat multiplelor aspecte de impact ecologic pe care le implică anvelopele, începând de la producerea materiilor prime, fabricarea propriu-zisă a anvelopelor, utilizarea anvelopelor și recuperarea/reciclarea anvelopelor ieșite din uz.

Simpozionul a fost patronat de către Președenția României și Ministerul Pădurilor, Apelor și Protecției Mediului.

Camera de Comerț și Industrie a României a fost co-organizator, iar firmele *Bancorex S.A.*, *Columna Bank S.A.*, *Banca Română pentru Dezvoltare S.A.*, *Ana Hotels S.A.*, *Graphis S.R.L.* și-au adus contribuția în calitate de sponsori.

Lucrările s-au desfășurat , pe parcursul celor două zile, în Centrul de Conferințe din Complexul expozițional.

Lucrările simpozionului au fost organizate în patru sesiuni de comunicări orale și două sesiuni de comunicări sub formă de poster. Specialiștii români din cercetare, proiectare, industrie au prezentat numeroase lucrări, acoperind întregul spectru tematic. Două prelegeri s-au referit la ansamblul problemelor: astfel, dl.M.Florescu, Membru Corespondent al Academiei Române, a vorbit despre industria anvelopelor și protecția mediului, iar dl.C.Drăguș, director științific al institutului Cerelast S.A., a făcut o pertinentă trecere în revistă a obiectivelor urmărite în activitatea institutului de profil pentru dezvoltarea de anvelope mai performante și pentru reciclarea anvelopelor uzate.

Pe parcursul simpozionului au fost organizate două discuții la masă rotundă pentru dezbaterea a două subiecte de mare actualitate: "Situația prezentă a reglementărilor privind mediul ambiant și concordanța/discordanța lor cu problema anvelopelor uzate (în special în România)", având ca moderator pe dl.M.Bozarth (*International Tire and Rubber Association, SUA*), și "Acreditarea reșapatorilor de anvelope și/sau standardizarea anvelopelor reșapate?", având ca moderator pe dl.G.Veronese (Bandag B.V., Belgia). Participarea activă a unor cercuri largi de specialiști, români și străini, la ambele teme, a pus în evidență atât actualitatea subiectelor, cât și implicarea tot mai profundă a tehnicienilor, nu numai în aspectele de strictă specialitate, ci și în conexiunile lor cu mediul ambiant, a cărui calitate este percepută ca esențială pentru prezent și viitor.

Cu ocazia simpozionului a fost organizată lansarea "Glosarului de termeni în domeniul anvelopelor uzate și reciclării cauciucului", elaborat de G.Ivan și publicat de *Tofan Grup S.A.*

La încheierea celei de a doua zile de lucrări au fost organizate vizite cu caracter profesional la uzina de anvelope *Danubiana S.A.* și la noua unitate de reșapare a anvelopelor *Tofan Recap S.A.*

În încheiere s-a prezentat un scurt documentar video, ilustrând pregnant implicațiile ecologice ale producerii și utilizării anvelopelor (realizator M.Gheorghiu, *Video Est S.R.L.*)

Demn de remarcat este, de asemenea, faptul că între cei peste o sută de participanți la lucrările simpozionului, alături de specialiști români, s-au aflat și numeroși specialiști străini, reprezentanți ai unor prestigioase instituții și firme, anume: International Tire and Rubber Association din SUA, Universitatea Politehnică din Poznan, Bridgestone/Firestone, Exxon, Bandag, Rhone-Poulenc, Kraiburg, Taurus, Sepulchre, Mitsui, Tip-Top.

Luând cuvântul la închiderea lucrărilor, din partea comitetului de organizare, dl.ing.S.Florea a subliniat spiritul profesional și colegial în care s-au purtat discuțiile pe marginea lucrărilor prezentate și în dezbaterile la masa rotundă, relevând totodată faptul că sprijinirea și organizarea unor astfel de manifestări face parte din strategia firmei Tofan Grup S.A., ca mijloc de stimulare a confruntării de idei și a schimbului de informații, al stabilirii de relații între specialiștii din domeniul fabricării și utilizării anvelopelor, precum și din domenii adiacente.

Apreciem că desfășurarea lucrărilor simpozionului a constituit deschiderea unei acțiuni de lungă durată, menită să devină tradiție, în care etapa următoare se dorește a fi simpozionul "Anvelopele - performanță și durabilitate" la care, în încheierea manifestării, s-a lansat invitația de participare: București, septembrie 1997.

G.Ivan

CONSTANTIN DAN TACĂ

Realizarea suspensiilor în recipiente sferice cu dispozitive de amestecare

C.Z.: 66.023

This paper deals with the prediction of the impeller speed required for complete suspension of solid particles in spherical fully filled vessels. According to similarity theories, a new model will be presented and the specific form of this model were determined experimentally for a six-pitched blade turbine.

Într-un mediu heterogen bifazic solid-lichid, scopul operației de amestecare constă în realizarea unor suspensii al căror grad de omogenizare, mai avansat sau mai puțin avansat, depinde de procesul tehnologic urmărit [1].

Astăzi, problemele legate de realizarea suspensiilor se regăsesc nu numai în domeniile inițial clasice de utilizare a reactoarelor cu dispozitive de amestecare, cum ar fi industria chimică, industria farmaceutică, industria alimentară, industria coloranților, epurarea apei, ci și în tehnologii moderne: desulfurarea gazelor arse, biotehnologie, extracția uraniului și gazeificarea cărbunilor. De asemenea, în ingineria nucleară dispersarea combustibilului nuclear în apă pentru alimentarea reactoarelor nucleare se realizează tot într-un astfel de utilaj [2].

Toate exemplele menționate arată că operațiile prin care se urmărește realizarea unor suspensii de particule solide într-un mediu lichid au un domeniu foarte larg de aplicabilitate și, în același timp, demonstrează cât de diversificată trebuie să fie gama dispozitivelor de amestecare industriale pentru a îndeplini sarcinile lor specifice în acest domeniu.

Se poate observa, de asemenea, importanța deosebită a stabilirii corecte a parametrilor de regim, în scopul optimizării consumului energetic al utilajului.

Considerații teoretice

Scopul acestei lucrări constă în stabilirea unei relații de calcul pentru turația de suspendare a particulelor solide în recipiente sferice.

Datorită complexității proceselor hidrodinamice, care au loc într-un recipient cu agitare mecanică, s-a preferat deducerea unui model matematic, recurgându-se la procedeul convențional al analizei dimensionale, completat apoi prin determinări experimentale.

Conform metodei Buckingham, care se bazează pe teorema produselor, orice relație completă

$$f(A_1, A_2, A_3...A_p) = 0 \tag{1}$$

între mărimile fizice A_1, A_2, $A_3...A_p$ care determină un fenomen, poate fi scrisă sub forma:

$$\varphi(\pi_1, \pi_2, \pi_3...\pi_{p-q})=0 \tag{2}$$

sau

$$\pi_1=K(\pi_2)^a(\pi_3)^b...(\pi_{p-q})^m, \tag{3}$$

unde π_1, π_2, $\pi_3...\pi_{p-q}$ sunt produse adimensionale independente între ele, formate cu mărimile A_1, A_2, $A_3...A_p$, iar q este rangul matricei dimensionale.

Dr.ing. CONSTANTIN DAN TACĂ, Universitatea Politehnica București, Facultatea de Inginerie Mecanică

Având în vedere datele publicate în literatura de specialitate [3-5], se poate afirma că parametrii care influențează procesul de realizare a unei suspensii sunt: turația amestecătorului, diametrul recipientului, diametrul amestecătorului, mărimea particulei solide, distanța dintre amestecător și fundul recipientului, vâscozitatea lichidului, concentrația fazei solide, accelerația gravitațională și densitățile celor două faze.

Cu ajutorul acestei mărimi s-au întocmit următoarele produse adimensionale.:

$$\pi_1=\rho_s^{o} \cdot \nu^{-2/3} \cdot g_a^{1/3} \cdot D = D(g \cdot \Delta\rho/\rho_L \cdot \nu^2)^{1/3},$$
$$\pi_2=\rho_s^{o} \cdot \nu^{-2/3} \cdot g_a^{1/3} \cdot d = d(g \cdot \Delta\rho/\rho_L \cdot \nu^2)^{1/3},$$
$$\pi_3=\rho_s^{o} \cdot \nu^{-2/3} \cdot g_a^{1/3} \cdot d_p = d_p(g \cdot \Delta\rho/\rho_L \cdot \nu^2)^{1/3}, \quad (4)$$
$$\pi_4=\rho_s^{o} \cdot \nu^{-2/3} \cdot g_a^{1/3} \cdot h = h(g \cdot \Delta\rho/\rho_L \cdot \nu^2)^{1/3},$$
$$\pi_5=\rho_s^{o} \cdot \nu^{1/3} \cdot g_a^{-2/3} \cdot n = n[\nu/(g \cdot \Delta\rho/\rho_L)^2]^{1/3},$$

în care cu "g_a" s-a notat "accelerația gravitațională aparentă" care ține cont de influența diferenței dintre densitățile particulelor solide și lichidului asupra vitezei de sedimentare: $g_a = g \cdot \Delta\rho/\rho_L$.

Ținând cont de expresiile (4), relația (3) devine:

$$n[\nu/(g \cdot \Delta\rho/\rho_L)^2]^{1/3} = K \cdot D^a(g \cdot \Delta\rho/\rho_L \cdot \nu^2)^{a/3} \cdot d^b(g \cdot \Delta\rho/\rho_L \cdot \nu^2)^{b/3} \cdot d_p^c(g \cdot \Delta\rho/\rho_L \cdot \nu^2)^{c/3} \cdot h^e \cdot (g \cdot \Delta\rho/\rho_L \cdot \nu^2)^{e/3} \cdot \varphi_v^f \quad (5)$$

sau

$$n = K \cdot D^a \cdot d^b \cdot d_p^c \cdot h^e \cdot \varphi_v^f (g \cdot \Delta\rho/\rho_L)^t \cdot \nu^s, \quad (6)$$

unde t și s rezultă din combinarea celorlalți exponenți:

$$t = (a + b + c + e + 2) / 3; \quad (7)$$
$$s = -(1 + 2a + 2b + 2c + 2e) / 3 \quad (8)$$

Relația (6) reprezintă forma generală a expresiei pentru calculul turației de suspendare, ea fiind valabilă indiferent de forma recipientului. Formele particulare ale acestei relații depind de valorile coeficientului K și ale exponenților a,b,c,e,f,t și s, care se vor determina experimental pentru situația concretă de funcționare ce interesează.

Determinări experimentale

Determinările experimentale au vizat stabilirea turației de suspendare completă prin metoda vizuală, alegându-se drept criteriu de suspendare "criteriul 1s". Prin suspendare completă se înțelege, în acest caz, situația în care toate particulele solide se află în mișcare, impunându-se condiția ca ele să nu rămână nemișcate la fundul recipientului o perioadă mai mare de o secundă [6-8].

Instalația experimentală [1,9] permite ca turația amestecătorului să fie variată în mod continuu în domeniul 0÷1500 rot/min, măsurarea turației făcându-se prin intermediul unui turometru electronic al cărui element sensibil este un senzor fotoelectric.

Deoarece din datele existente în literatură rezultă cu claritate că în cazul realizării suspensiilor amestecătoarele recomandate sunt cele cu descărcare axială descendentă, am ales pentru studiul de față un amestecător cu șase brațe înclinate la 45°, cu anvergura d=0,083; 0,100 și 0,125m (fig. 1).

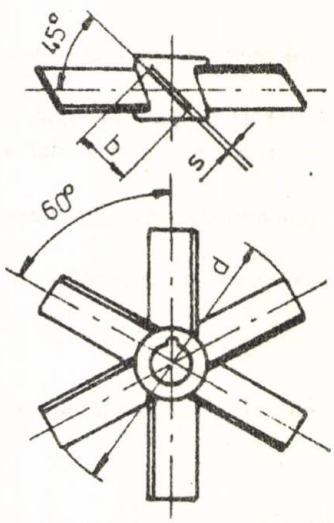


Fig. 1. Amestecător cu șase brațe înclinate la 45°: b=0, 2.d; s=0,5 mm

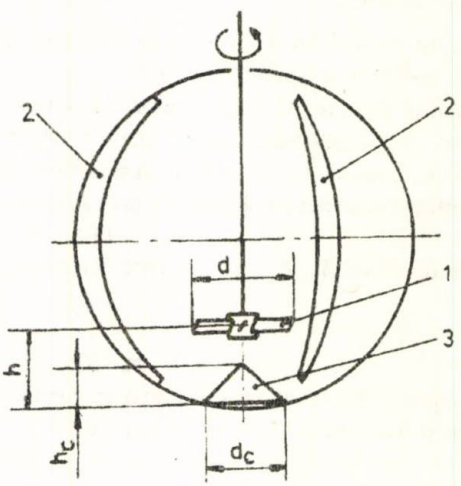


Fig. 2. Recipient sferic: *1*-amestecător; *2*-șicană; *3*-con central; h_c=0,15.D; d_c=0,25.D

S-au utilizat trei recipiente sferice (fig. 2) cu şicane şi cu con central (D=0,150; 0,200; 0, 250 m) şi patru valori ale concentraţiei fazei solide (φ_v=0,025; 0,050; 0,075; 0,100).

Mediul de lucru a fost apa (ρ_L=1000 kg/m^3; μ=10^{-3} kg/(m.s); ν=10^{-6} m^2/s), iar faza solidă cu care s-a lucrat a fost nisipul (ρ_s=2600 kg/m^3) cu trei dimensiuni medii de particule (d_p=0,063; 0,325 şi 1,025 mm).

Pentru determinarea exponenţilor ecuaţiei (6) s-a urmărit identificarea influenţei fiecăruia dintre parametrii care intervin în această ecuaţie asupra turaţiei necesare pentru suspendarea completă a particulelor solide. În acest scop a fost variat pe rând fiecare dintre parametrii studiaţi, în condiţiile în care ceilalţi au fost menţinuţi constanţi.

Datele culese pe această cale au fost reprezentate grafic în coordonate logaritmice aşa cum este arătat în figurile 3-7.

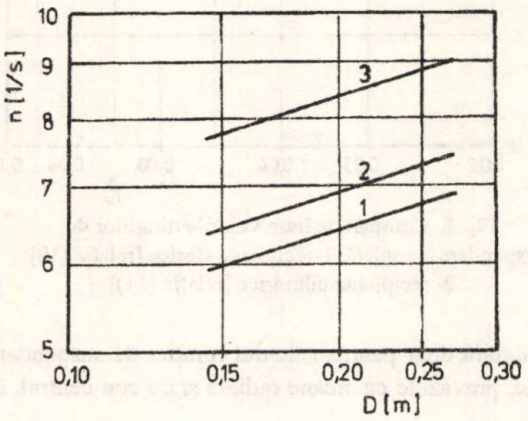


Fig. 3. Influenţa diametrului recipientului asupra turaţiei de suspendare completă: 1-φ_v = 0,025; d_p=0,325 mm; 2-φ_v = 0,050; d_p = 0,325 mm; 3-φ_v=0,050; d_p = 1,025 mm

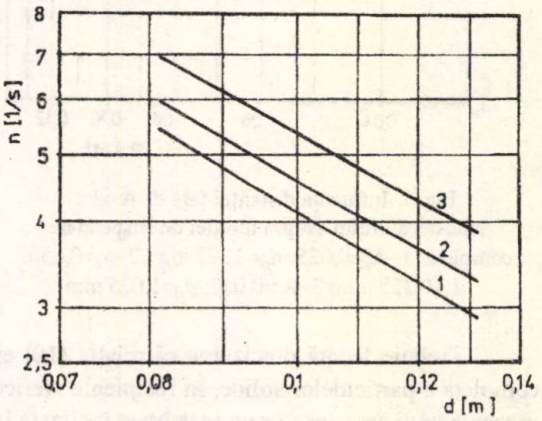


Fig. 4. Influenţa diametrului amestecătorului asupra turaţiei de suspendare completă: 1-φ_v = 0,025; d_p=0,325 mm; 2-φ_v=0,050; d_p= 0,325 mm; 3-φ_v=0,050; d_p= 1,025 mm

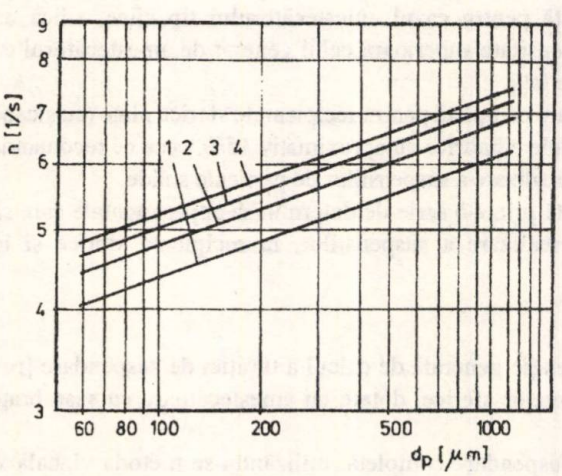


Fig. 5. Influenţa dimensiunilor particulelor solide asupra turaţiei de suspendare completă: 1-φ_v=0,025; 2-φ_v=0,050; 3-φ_v=0,075; 4-φ_v=0,100

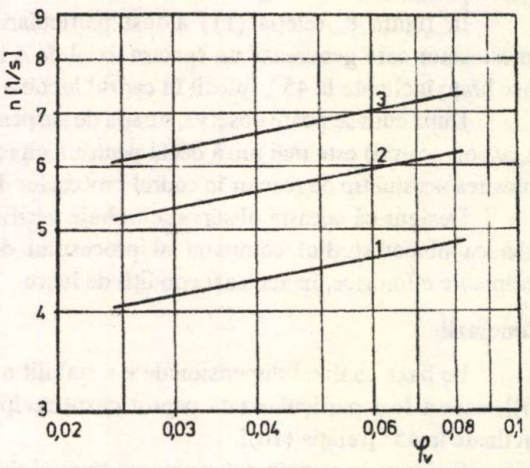


Fig. 6. Influenţa concentraţiei fazei solide asupra turaţiei de suspendare completă: 1-d_p=0,063 mm; 2-d_p=0,325 mm; 3-d_p=1,025 mm

Prelucrarea pe cale grafică a rezultatelor obţinute a dus la următoarele rezultate: $n \sim D^{0,30}$; $n \sim d^{1,2}$; $n \sim d_p^{0,15}$; $n \sim \varphi_v^{0,12}$; $n \sim h^{0,1}$; $n \sim g_a^{0,45}$; $n \sim \nu^{0,1}$

Prin asamblarea rezultatelor se obţine:

$$n \sim D^{0,3} \cdot d_p^{0,15} \cdot (g.\Delta\rho/\rho_L)^{0,45} \cdot \nu^{0,1} \cdot \varphi_v^{0,12} \cdot h^{0,1} \cdot d^{1,2} \quad (9)$$

Confruntând rezultatele experimentale cu valorile obţinute prin aplicarea relaţiei (9) s-a ajuns la concluzia că valoarea medie a coeficientului K este de 2,45. Astfel, forma finală a ecuaţiei (9) este:

$$n = 2,45 D^{0,3} \cdot d_p^{0,15} \cdot (g.\Delta\rho/\rho_L)^{0,45} \cdot \nu^{0,1} \cdot \varphi_v^{0,12} \cdot h^{0,1} \cdot d^{1,2} \quad (10)$$

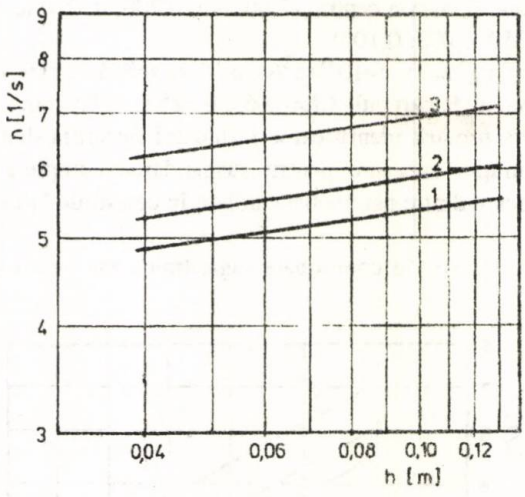


Fig. 7. Influența distanței față de fund a amestecătorului asupra turației de suspendare completă: 1–φ_v=0,025; d_p=0,325 mm; 2-φ_v=0,050; d_p=0,325 mm; 3-φ_v=0,050; d_p=1,025 mm

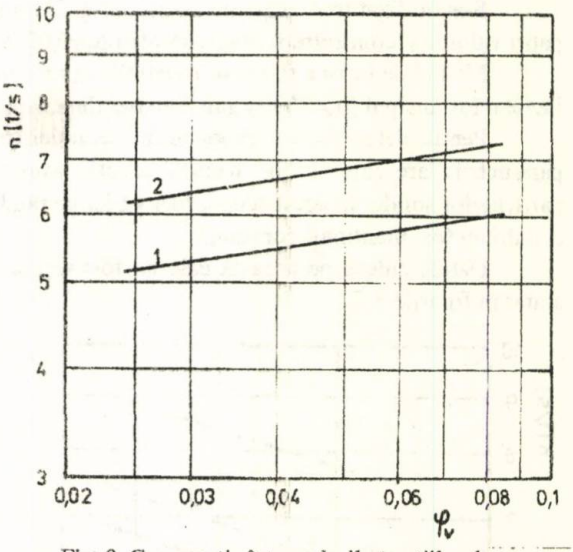


Fig. 8. Comparație între valorile turațiilor de suspendare completă: 1-recipiente sferice [relația (10]; 2- recipiente cilindrice [relația (11)]

Trebuie făcută precizarea că relația (10) este valabilă doar pentru calculul turației de suspendare completă a particulelor solide, în recipiente sferice pline, prevăzute cu șicane radiale și cu con central, în prezența unui amestecător cu șase brațe înclinate la 45°.

În continuare, pentru comparație, s-a ales relația lui Zwietering obținută pentru recipiente cilindrice [6]:

$$n=k.\nu^{0,1}.\ d_p^{0,2}.(g.\Delta\rho/\rho_L)^{0,45}.\varphi_m^{0,13}.d^{-0,85}., \qquad (11)$$

în care k este un coeficient adimensional caracteristic fiecărui tip de amestecător, considerându-se raportul D/h ca parametru.

În figura 8, relația (11) a fost particularizată pentru cazul amestecătorului tip elice, adică un amestecător care generează un spectru axial de o intensitate superioară celui generat de amestecătorul cu șase brațe înclinate la 45°, folosit în cadrul lucrării de față.

După cum se poate observa, turația de suspendare completă pentru recipientele sferice pline (cu șicane și cu con central) este mai mică decât pentru recipientele cilindrice cu aproximativ 15%, ceea ce recomandă folosirea acestui tip de reactor în cadrul proceselor de realizare a suspensiilor de particule solide.

Desigur că această observație trebuie verificată printr-o serie de determinări experimentale care să aibă ca obiect studiul comparat al procesului de realizare a suspensiilor, în recipiente sferice și în recipiente cilindrice, în aceleași condiții de lucru.

Concluzii

Pe baza analizei dimensionale s-a stabilit o relație generală de calcul a turației de suspendare [rel. (6)], care a fost particularizată pentru cazul recipientelor sferice, dotate cu amestecătoare cu șase brațe înclinate la 45° [relația (10)].

S-a avut în vedere determinarea turației de suspendare completă, utilizându-se metoda vizuală și alegându-se drept criteriu de suspendare "criteriul 1s".

Recipientul sferic folosit a fost complet umplut cu lichid, fiind dotat cu trei șicane dispuse la 120° și cu un con central amplasat la partea sa inferioară.

Comparația dintre valorile turațiilor de suspendare completă pentru recipientele sferice și pentru recipientele cilindrice a pus în evidență superioritatea din punct de vedere energetic a recipientelor sferice.

Notații

D - diametrul recipientului, m;
d - diamemetrul amestecătorului, m;
d_p - dimensiunea medie a particulei, m;
g - accelerația gravitațională, m.s^{-2};
h - distanța amestecătorului față de fundul recipientului, m;
n - turația amestecătorului, s^{-1};
ν - vâscozitatea cinematică, m^2.s^{-1};
μ - vâscozitatea dinamică, kg.m^{-1}.s^{-1};
ρ_s, ρ_L - densitatea fazei solide, respectiv lichide, kg.m^{-3};
φ_v, φ_m - concentrație medie volumică, respectiv masică.

Bibliografie

1. TACĂ, C.D., Optimizarea funcțională și constructivă a dispozitivelor de amestecare. Teză de doctorat. Universitatea Politehnica București, 1996
2. KOLÁR, V., Coll. Czech. Chem. Commun, **26**, 1961, p. 613
3. SINEVIC, V., Int. Congr. CHISA, Praga, 1993
4. RIEGER, F. și DITL, P., Chem. Eng. Sci., **49**, 1994, p. 2219
5. STERBACEK, Z. și TAUSK, P., Amestecarea, Ed. Tehnică, București, 1969
6. ZWIETERING, Th. N., Chem. Eng. Sci., **8**, 1958, p. 244
7. BALDI, G. ș.a., Chem. Eng. Sci., **33**, 1978, p. 21
8. RAGHAVA RAO, K.S.M.S. ș.a., AIChE J., **8**, 1988, p. 1332
9. TACĂ, C.D., JINESCU, C. și MUNTEANU, O., Rev. Chim. (București), **45**, 1994, p. 720

Intrat în redacție: 23 IX 1996

Cronică

30 DE ANI DE CERCETARE LA ITEC BRAZI
28-29 noiembrie 1996

În perioada 28-29 noiembrie 1996 a avut loc la Ploiești simpozionul "30 de ani de cercetare la ITEC Brazi".

Reuniunea științifică a fost organizată de Institutul de Tehnologie Chimică - ITEC Brazi.

Programul simpozionului a cuprins conferințe, comunicări științifice și lucrări poster din domeniile petrochimiei și chimiei organice fine și cel al poliolefinelor.

La lucrările simpozionului au participat peste 200 de specialiști din institutele de cercetare în domeniu precum și de la societăți comerciale din țară.

În plenul simpozionului au fost prezentate cinci conferințe de către personalități marcante din domeniu.

1. *Institutul de Tehnologie Chimică - ITEC Brazi la 30 de ani de activitate* - prezentată de director general dr.ing.Andrei Constantin - Institutul de Tehnologie Chimică ITEC Brazi;

2. *Combinatul Chimic Brazi - Prezent și viitor*- director tehnic ing. Gh.Braniște, S.C. PETROBRAZI S.A.;

3. *Descompunerea termică a metanului și aplicațiile sale practice* - prof.dr. Flavian Cuiban - Universitatea de Petrol și Gaze Ploiești;

4. *Tendințe în industria de prelucrare a petrolului și petrochimiei* - director general dr.ing.Adrian Nastasi - INCERP Ploiești;

5. *Biodiesel, o alternativă compatibilă cu mediul ambiant* - ing. Johann Temmer - S.C. KASTEL DARO TIM Hoechst AG Frankfurt am Main.

Comunicările științifice și lucrările poster prezentate la simpozion au fost grupate în două secțiuni:

I. Petrochimie și chimie organică fină;

II. Poliolefine.

Secțiunea Petrochimie și Chimie organică fină a fost condusă de domnul prof.dr.Flavian Cuiban și a cuprins șapte lucrări științifice și 15 lucrări poster.

Principalele subiecte abordate au fost:

- echilibrul lichid-vapori pentru sisteme formate din furfurol și fracțiuni complexe de petrol;
- ecuația de corelație a randamentului cu parametrii de reacție la sinteza esterilor piperidinilici ai acizilor grași;
- sinteza acidului tioglicolic;
- hidroliza hiperperoxidului de cumen în sistem heterogen;
- separarea și determinarea pe clase de hidrocarburi a unor produse prin CCS-FID cu aparatul IATRSCAN;
- determinarea impurităților metalice în produse petroliere prin utilizarea ICP-AFS;
- sinteza dimetileterului prin deshidratarea metanolului pe catalizatori solizi;
- eliminarea noxelor din gazele de ardere de la cuptoare.

Secțiunea Poliolefine a fost condusă de dr.ing.Constantin Andrei și a avut în program 11 comunicări științifice și nouă lucrări poster.

De un interes deosebit s-au bucurat lucrările cu referire la:

- mecanismul fotostabilizării poliolefinelor cu compuși HALS;
- distribuția termooxidativă a poliizoprenului cu conținut înalt de unități 3,4;
- polietilena de joasă densitate ignifugantă cu compuși nehalogenați;
- aditivarea polipropilenei cu agenți de antiblocare;
- dispersia aditivilor de antiblocare și fotostabilizare în polipropilena de la PETROMIDIA;
- determinarea cantitativă prin RES a radicalilor nitroxil în prelucrarea polietilenei de densitate joasă;
- hidrocracarea deșeurilor poliolefinice;
- noi aspecte privind modificarea polietilenei cu monomeri polari;
- compozite pe bază de poliolefine și elastomeri;
- stabilizarea poliolefinelor cu antioxidanți de tipul vitaminelor;
- polietilena de densitate joasă fotobiodegradabilă;
- studiul legăturii de hidrogen la polimeri utilizând moleculele model;
- morfologia compozitelor pe bază de polietilenă de densitate joasă cu polimeri naturali.

Cu ocazia acestui eveniment., a fost organizată o expoziție de reactivi, ustensile de laborator precum și aparatură pentru determinarea proprietăților electrice ale polimerilor și altor materiale, prezentate de firmele COMCHIM București S.A., respectiv InterNet SRL București. În cadrul standului, reprezentantul firmei InterNet a prezentat o conferință referitoare la performanțele aparaturii KEITHLEY.

Expoziția s-a bucurat de un deosebit interes din partea specialiștilor participanți și a constituit un bun prilej pentru încheierea unor contracte pentru achiziționarea de reactivi de înaltă puritate și aparatură de laborator.

Lucrările prezentate în cadrul Simpozionului, precum și discuțiile pe marginea acestora au reprezentat un criteriu valoros de apreciere a stadiului actual al cercetărilor din domeniul petrochimiei și cel al poliolefinelor.

Carmen Andrici

MIHAELA MIHAI
VASILE VIMAN
CAMELIA VARGA
GHEORGHE VÂTCĂ

Recuperarea Ag sub formă pulverulentă din soluţii cianurice

C.Z.: 669.22:541.135.2

The necessity of getting parts without any crystallization fault, catalysts with a high specific surface, porous electrodes, lead to the study on the method for getting metallic powders by electrochemical means and to its application at an industrial scale.

The Ag powders are used especially for the construction of porous electrodes used in the Zn/Ag accumulators. They are obtained by the various silver salts (i.e. nitrates, sulfates, fluorides) solutions electrolysis. These reagents being quite expensive, ways for replacing them by residual solutions, containing the silver ion, are looked for. Thus, a variant could be developed to obtain silver powders from the cyanuric solutions resulted from the gold-silver ores processing.

The article evidentiates the influence some working conditions have upon the silver powders production process (i.e. the electrolyte initial concentration, intensity, flow rate) so that, based on them, the working parameters set, allowing the production of powders with the desired characteristics, should be chosen.

Pulberile de argint se folosesc în special la construcţia electrozilor poroşi din acumulatoarele Zn-Ag. Suprafaţa mare de contact dintre electrod şi soluţia de electrolit din acumulator, precum şi distribuţia uniformă a potenţialului pe suprafaţa electrozilor, favorizează obţinerea unei curbe plate la descărcarea acumulatorului.

Obţinerea pulberii de argint prin procedeul electrochimic, favorizează obţinerea unor pulberi a căror utilizare ulterioară duce la obţinerea unor piese lipsite de defectele, care apar în cazul pieselor confecţionate prin topire, unde aceste defecte apar prin cristalizare [1].

Practic, aceste pulberi se obţin prin electroliza soluţiilor care conţin ionul metalic respectiv. Caracteristicile acestui proces sunt [2]:

- depozitele pulverulente apar la densităţi mari de curent, în zona curentului limită de difuzie;
- potenţialul la care apar este mai mare decât potenţialul corespunzător apariţiei curentului limită de difuzie şi mai mic decât potenţialul de descărcare a hidrogenului;
- depozitul este alcătuit dintr-o aglomerare de cristale, fin divizate.

Din punct de vedere al cercetării ştiinţifice este interesant de studiat şi explicat mecanismul de formare a pulberilor [1], dar din punct de vedere industrial, accentul se pune pe stabilirea condiţiilor de obţinere a pulberilor de argint.

În această lucrare este prezentată influenţa condiţiilor de electroliză asupra caracteristicilor pulberilor de argint şi asupra eficienţei procesului.

Ing.chim. MIHAELA MIHAI, chim. VASILE VIMAN, chim. CAMELIA VARGA, Universitatea Baia Mare, Facultatea de Chimie-Fizică; chim. GHEORGHE VÂTCĂ, S.C. Cuarţ S.A. Baia Mare

Partea experimentală

Instalația de laborator folosită este prezentată în figura 1.

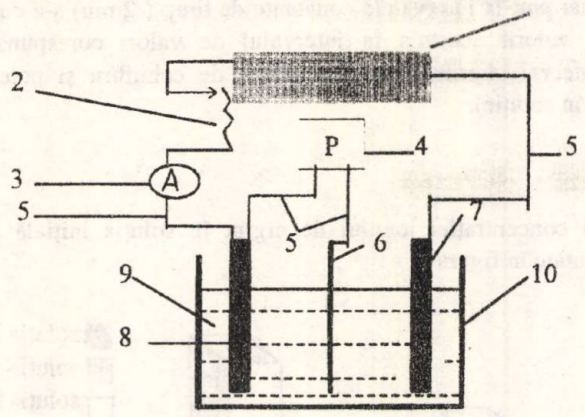


Fig. 1. Schema instalației pentru obținerea pulberilor de argint:
1-sursa de curent;
2-rezistența variabilă;
3-ampermetru;
4-multimetru digital M-838;
5-conductori electrici;
6-electrod de platină;
7-anod de grafit poros;
8-catod plan de oțel;
9-electrolit;
10- cuvă de electroliză

Cuva de electroliză, având un volum util de 500 cm^3, a fost confecționată din sticlă.

Anodul de formă cilindrică, cu suprafața utilă de 181 mm^2 a fost confecționat din grafit cu porozitatea de 0,72. Catodul, confecționat din oțel, a avut suprafața utilă de 8600 mm^2 (80x45 mm).

Pentru măsurarea potențialului catodului s-a folosit un multimetru digital M-838. Un fir de cupru, prevăzut cu o clemă a făcut legătura între multimetru și catod. Al doilea electrod necesar măsurării de potențial a fost electrodul de platină cufundat în electrolit.

Înainte de fiecare determinare, catodul și electrodul de platină au fost curățați (catodul degresat cu Na_2CO_3, clătit cu apă distilată și uscat; electrodul de platină spălat cu apă distilată și uscat). În urma descărcării ionului HO^- la anod se degajă oxigen care atacă anodul cu formare de CO_2 ducând la consumul acestuia. Pentru a menține constante condițiile de lucru, fiecare determinare s-a făcut cu un anod nou.

După obținere, pulberile de argint au fost filtrate, spălate cu apă distilată, uscate în etuvă la 120-130°C și analizate.

S-a lucrat cu soluții având caracteristicile date în tabelul 1.

Tabelul 1

CARACTERISTICILE SOLUȚIILOR FOLOSITE LA OBȚINEREA PULBERILOR DE ARGINT

Simbolul soluției	$[Ag^+]$, mg/l	[NaCN], %	$[Cu^{2+}]$, mg/l	$[Zn^{2+}]$, mg/l	CaO	pH
soluția I	12,92	0,25	1667,6	395	0,01	12
soluția II	2,44	0,3	1700	360	0,01	12
soluția III	4,64	-	-	-	-	5

Tabelul 2

VALORILE CALCULATE ALE POTENȚIALELOR DE DESCĂRCARE A SPECIILOR IONICE SUSCEPTIBILE A SE DESCĂRCA LA CATOD

Soluția	Potențialul de descărcare Ag^+/Ag*	Potențialul de descărcare Cu^{2+}/Cu*	Potențialul de descărcare Zn^{2+}/Zn*
I	0,915	0,38	-0,70
II	1,76	0,38	-0,70
III	0,87	-	-

* valoarea corespunde concentrației ionului înainte de începerea electrolizei

Pe baza relației lui Nernst [3], s-au calculat potențialele de descărcare a principalelor specii ionice susceptibile a se descărca la catod, obținându-se valorile din tabelul 2.

În scopul obținerii unui depozit cât mai pur, la intervalele constante de timp (2min) s-a controlat potențialul catodului în scopul menținerii valorii acestuia în intervalul de valori corespunzătoare potențialului de descărcare a argintului (interval cuprins între potențialul de echilibru și potențialul corespunzător concentrație maxime a speciei în soluție).

Rezultate experimentale

S-au studiat următorii parametrii:

1. Influența intensității curentului și concentrației ionului de argint în soluția inițială asupra eficienței procesului de electroliză sunt prezentate în figura 2.

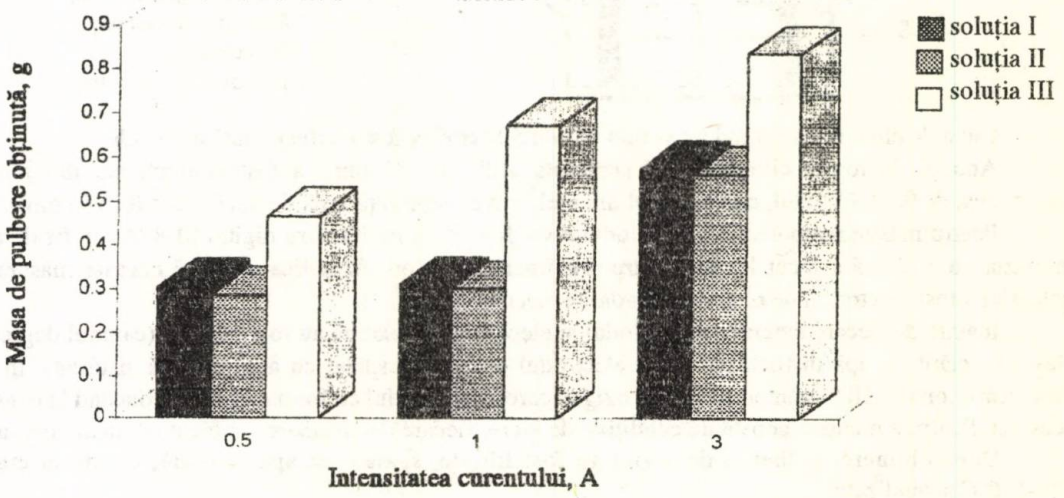


Fig. 2. Influența intensității curentului și a concentrației ionilor de argint asupra masei de pulbere obținută: timp de electroliză=1h; temperatura inițială a electrolitului=20°C; fără agenți de adaos, fără agitare

2. Influența agitării asupra eficienței procesului este prezentată în figura 3.

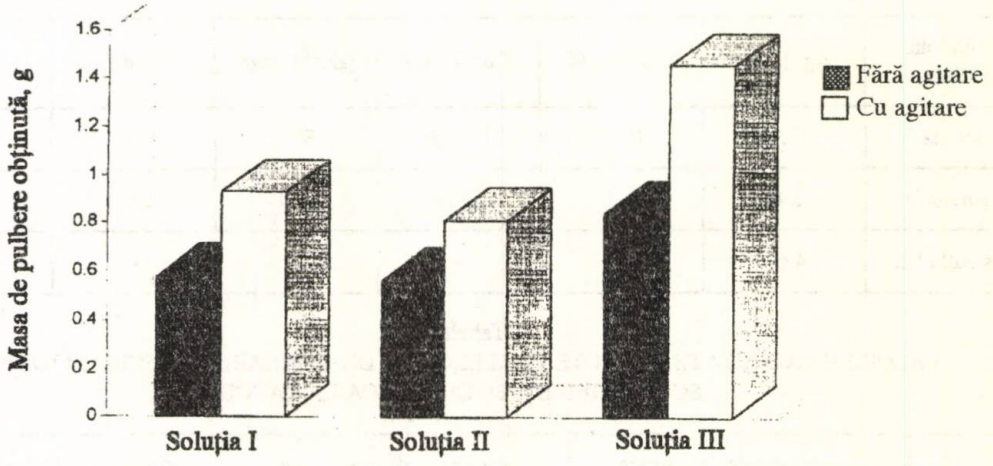


Fig. 3. Influența agitării electrolitului asupra masei de pulbere obținută: intensitatea curentului=3A; temperatura inițială a electrolitului=20°C, fără agenți de adaos

3. Suprafața specifică a pulberilor de argint.

Suprafața specifică a pulberilor de argint, exprimată în cm^2/g este o caracteristică importantă a acestora. Determinarea acesteia se face cu metoda folosită la cimenturi [1]: se trece un curent de gaz printr-un pat de pulbere comprimată la o anumită porozitate și se stabilește o relație între: suprafața specifică a pulberii, debitul de gaz, pierderea de presiune din patul de pulbere, porozitatea patului, greutatea specifică a pulberii și viscozitatea gazului. Rezultatele experimentale sunt prezentate în figurile 4 și 5.

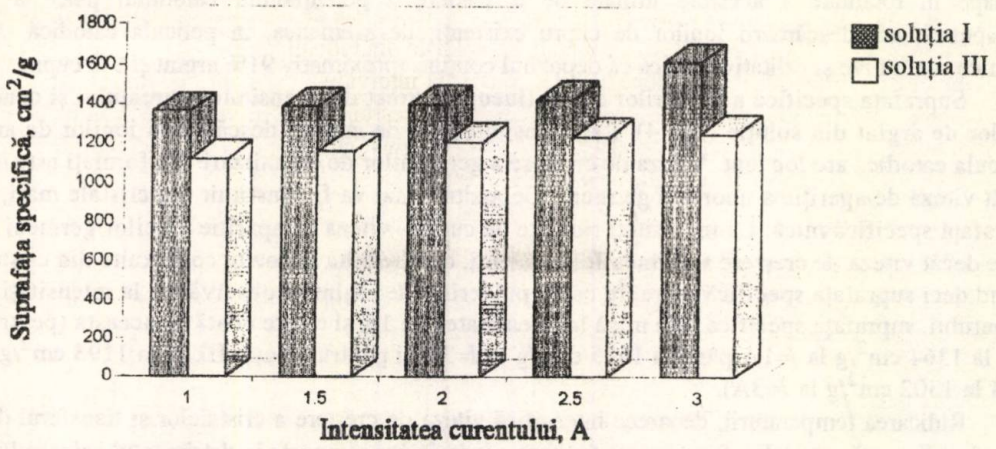


Fig. 4. Influența intensității curentului asupra suprafeței specifice a pulberilor de argint: timp de electroliză=30 min; temperatura inițială a electrolitului=20°C

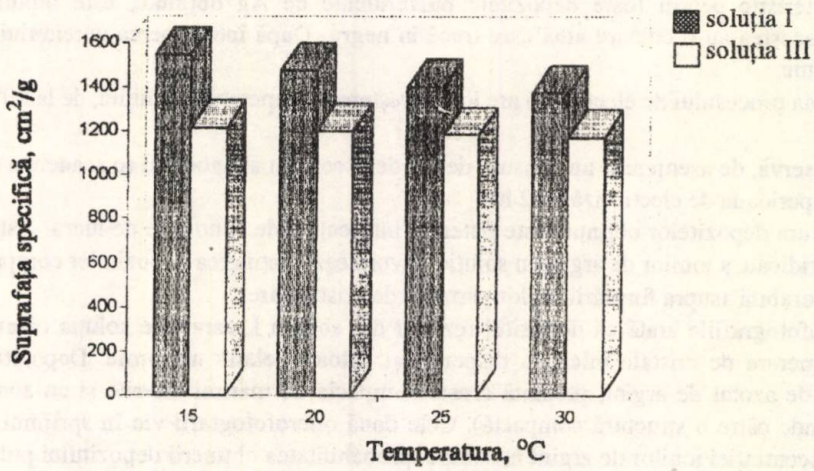


Fig. 5. Influența temperaturii asupra suprafeței specifice a pulberilor de argint: intensitatea curentului=2A; timp de electroliză=30 min

4. Caracterizarea depozitelor se face pe baza microfotografiilor obținute.

Rezultate și discuții

Așa cum se observă în figura 2, masa de pulbere obținută la catod depinde de concentrația ionilor de argint în soluția inițială și de intensitatea curentului electric aplicat. Pentru aceeași soluție (de exemplu soluția I), masa de pulbere crește de la 0,3042 g la o intensitate de 0,5 A până la 0,5756 g la o intensitate de 3 A. Aceeași creștere a masei de pulbere se observă și în cazul soluției II și III odată cu creșterea intensității curentului. Pe de altă parte, la o intensitate constantă a curentului, masa de pulbere crește cu creșterea concentrației ionilor de argint în soluția inițială. De exemplu, la o intensitate a curentului de 3 A, masa de pulbere obținută variază de la 0,5624 g în cazul soluției II până la 0,8391 g în cazul soluției III. Aceste creșteri ale cantității de pulbere se pot explica pe baza creșterii vitezei de descărcare a ionilor de argint pe catod odată cu creșterea intensității curentului și a concentrației ionilor de argint. Creșterile sunt mai reduse în cazul soluțiilor I și II, care sunt soluții cianurice, datorită faptului că ionul cian (CN^-) complexează ionul argint (Ag^+) (constanta de disociere a complexului este mică). În cazul soluției III, care conține doar azotat de argint, creșterea este mai accentuată deoarece ionul argint nu este blocat în nici un compus.

În vederea îmbunătățirii transferului de masă spre catod s-a urmărit influența agitației. După cum se observă în figura 3, agitarea determină o creștere a masei de pulbere depusă la catod. Ceea ce s-a observat este că, în cazul soluției II, care are concentrația cea mai scăzută a ionilor de argint (2,44 mg/l), depunerea de argint s-a impurificat cu depunere de cupru, lucru observabil în microfotografii. O explicație plauzibilă ar fi aceea că datorită intensificării transferului de masă al ionilor de argint spre catod, are loc depunerea

aproape în totalitate a acestora urmată de o scădere a potențialului catodului până la valoarea corespunzătoare descărcării ionilor de cupru existenți, de asemenea, în pelicula catodică. Analizele chimice cantitative și calitative indică că depozitul conține aproximativ 91% argint și 9% cupru.

Suprafața specifică a pulberilor este influențată direct de intensitatea curentului și concentrația ionilor de argint din soluție (fig. 4). La intensități mici de curent, descărcarea ionilor de argint din pelicula catodică are loc lent. Viteza de creștere a germenilor de cristalizare noi formați este mai mare decât viteza de apariție a unor noi germeni. Depozitul final va fi constituit din cristale mari, având o suprafață specifică mică. La intensități ridicate de curent, viteza de apariție a noilor germeni este mai mare decât viteza de creștere a germenilor existenți, deci rezultă depozite constituite din cristale mici, având deci suprafața specifică mare. În cazul pulberilor de argint se observă că, la intensități mici ale curentului, suprafața specifică este mică la intensitatea de 1A și crește odată cu aceasta (pentru soluția I de la 1364 cm^2/g la I=1A până la 1615 cm^2/g la I=3A și pentru soluția III de la 1193 cm^2/g la I=1A până la 1302 cm^2/g la I=3A).

Ridicarea temperaturii, deoarece intensifică viteza de creștere a cristalelor și transferul de ioni în pelicula adiacentă catodului, favorizează formarea depozitelor compacte în detrimentul celor pulverulente. În consecință suprafața specifică a pulberilor de argint va scădea odată cu creșterea temperaturii, așa cum se observă în figura 5.

Caracteristic pentru toate depozitele pulverulente de Ag obținute, este faptul că la începutul electrolizei, acestea au o culoare albă care trece în negru. După întreruperea curentului, culoarea devine cenușiu-gălbuie.

În urma procesului de electroliză are loc o creștere a temperaturii soluției, de la 20°C la aproximativ 90°C.

Se observă, de asemenea, un consum destul de accentuat al anodului (o scădere a masei acestuia cu 5% pentru o perioadă de electroliză de 2 h).

Structura depozitelor obținute este puternic influențată de condițiile de lucru. Astfel, prezența unei concentrații ridicate a ionilor de argint în soluție, favorizează obținerea depozitelor compacte, deoarece are influență favorabilă asupra formării noilor germeni de cristalizare.

Microfotografiile arată că depozitul rezultat din soluția I, care este soluția cianurică, este format dintr-o aglomerare de cristale mici, cu dispersie și culoare relativ uniforme. Depozitul obținut dintr-o soluție pură de azotat de argint, prezintă cruste compacte de mărimi diferite și cu zone colorate diferit (depozitul tinde către o structură compactă). Cele două microfotografii vin în sprijinul ideii că odată cu creșterea concentrației ionilor de argint în soluție, probabilitatea obținerii depozitului pulverulent scade.

Dacă se dorește îmbunătățirea structurii depozitelor, se folosesc agenți de adaos (clei, acid boric, gelatină). Aceste substanțe, având proprietăți superficiale se absorb pe suprafața germenilor de cristalizare deja formați, împiedicându-i să crească, ceea ce permite apariția unor noi germeni. În final, se obține un depozit format din cristale fine, cu granulometrie uniformă.

Concluzii

Această lucrare prezintă influența principalilor parametri de electroliză asupra procesului de obținere a depozitelor electrolitice de argint, ceea ce permite o privire de ansamblu asupra procesului. Pentru alegerea setului de parametri optimi care duc la obținerea unui depozit cu caracteristicile dorite, trebuie studiați și alți parametri (circulația electrolitului, natura electrozilor etc.).

Bibliografie

1.CĂLUȘARU, A., Depunerea electrolitică a metalelor în forma dispersă, Ed. Academiei, București, 1962, p. 15
2. CĂLUȘARU, A., Depunerea electrolitică a pulberilor metalice, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1976, p. 249
3. LEALIKOV, I., Metode fizico-chimice de analiză, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1963, p. 230

Intrat în redacție: 20 XII 1995

ZENOVIA MOLDOVAN
LUMINIŢA VLĂDESCU
TEODOR SANDU

Studiul sorbţiei elementelor Sc(III), Y(III) şi La(III) cu ajutorul unei răşini cu proprietăţi complexante

C.Z.: 546.631/.654

A selective chelating resin was prepared by loading Eriocromcyanine R (ECR) on a conventional anion-exchange resin, Dowex 2x4(Cl^-). The loaded resin was stable in 0.1 M HCl. Its equilibrium sorption capacity, as a function of time, and the sorption of Sc(III), Y(III) and La(III) were studied. The loaded resin showed high selectivity towards Sc(III). The sorption capacity of the ECR-loaded resin for Sc(III) was 57 μmole/g. The loaded resin was used for the separation of Sc(III) from Y(III) and La(III).

Schimbul ionic s-a dezvoltat ca o tehnică majoră în separarea unor amestecuri de ioni metalici. Selectivitatea schimbătorilor de ioni cu proprietăţi complexante este adesea superioară celei date de schimbătorii de ioni convenţionali. Utilizarea acestor răşini este însă limitată de dificultăţi privind sinteza lor. O cale mai simplă de obţinere a răşinilor complexante presupune simpla punere în contact a unei răşini schimbătoare de anioni cu un reactiv organic complexant, ce posedă grupări anionice. Printr-un echilibru de schimb ionic între răşină şi reactiv are loc introducerea acestuia din urmă în schimbătorul de ioni. Brajter şi colaboratorii au publicat o serie de lucrări privind introducerea unor agenţi de complexare aromatici, ce conţin grupări sulfonice, în răşini schimbătoare de anioni [1-5]. Torre şi Marina au publicat recent o amplă recenzie a celor mai importante lucrări privind prepararea, caracterizarea şi aplicaţiile răşinilor schimbătoare de ioni complexante [6].

În această lucrare sunt prezentate rezultatele unui studiu privind prepararea şi caracterizarea unei răşini schimbătoare de anioni Dowex 2x4 încărcată cu reactivul Eriocromcianină R. Răşina complexantă obţinută a fost testată în retenţia elementelor Sc(III), Y(III) şi La(III). Aceste elemente au proprietăţi chimice asemănătoare datorită structurii electronice analoage a ionilor lor trivalenţi. Datorită proprietăţilor lor foarte apropiate, posibilităţile de separare a acestor trei elemente din amestecuri sunt reduse. De aceea, în lucrare s-a urmărit stabilirea condiţiilor de separare a Sc(III) de Y(III) şi La(III), utilizând răşina schimbătoare de ioni complexantă.

Partea experimentală

Aparatură şi reactivi

Pentru determinarea cantitativă a ionilor metalici s-a utilizat un spectrometru de emisie atomică cu plasmă în curent continuu de înaltă putere (DCP-AES) Beckman-SUA. Determinările spectrofotometrice s-au făcut utilizând un spectrometru UV-VIS SPECORD M40. Un *p*H-metru MV-84 (Pracitronic-Dresda) prevăzut cu un electrod de calomel saturat drept electrod de referinţă şi un electrod de sticlă drept electrod indicator a fost folosit pentru verificarea *p*H soluţiilor tampon. Toţi reactivii utilizaţi au fost de puritate analitică. Pentru intervalul de *p*H 4-6 s-au preparat amestecuri tampon acid acetic-acetat de sodiu, iar pentru *p*H 3, amestec de HCl 0,1 M-acid acetic-acetat de sodiu. Soluţii stoc de Sc(III), Y(III) şi La(III) s-au preparat din Sc_2O_3, Y_2O_3 şi respectiv La_2O_3. Probele de oxizi au fost dezagregate în câte 2 ml de HCl concentrat, pe baie de nisip. După răcire, acestea au fost aduse cantitativ la balon cotat, cu apă distilată, obţinându-se soluţii cu concentraţia de 10^{-2} ioni g/l. Pentru prepararea răşinii cu proprietăţi complexante s-a utilizat o răşină schimbătoare de anioni Dowex 2x4(Cl^-) şi drept reactiv organic Eriocromcianina R (sarea de sodiu a acidului 2"-sulfo-3,3'-dimetil-4-hidroxifuxon-5,5'-dicarboxilic).

Chim. ZENOVIA MOLDOVAN, prof.dr. LUMINIŢA VLĂDESCU şi chim. TEODOR SANDU, Universitatea Bucureşti, Facultatea de Chimie

Studiu privind comportarea Sc(III), Y(III) și La(III) în prezența reactivului Eriocromcianină R, la diferite valori ale pH

Deoarece în literatură se menționează faptul că Sc(III) formează un complex cu ECR [6] s-a urmărit influența *p*H asupra acestui complex (pH 3-6). Pentru aceasta s-au pipetat la balon cotat de 25 ml câte 1 ml soluție *M*(III) 10^{-3} ioni g/l (*M*=Sc, Y, La) la care s-au adăugat câte 3 ml soluție ECR 10^{-3} M și câte 10 ml soluție tampon (*p*H 3-6). În paralel s-au preparat probe martor (în același interval de *p*H). După omogenizarea soluțiilor s-au trasat spectrele amestecurilor ECR:*M*(III) în domeniul vizibil, față de probe martor. De asemenea, s-a urmărit în ce măsură Y(III) și La(III) formează complecși cu ECR în același domeniu de *p*H 3-6.Pentru aceasta s-a procedat în același mod. Concomitent s-a determinat raportul de combinare Sc(III):ECR, la *p*H 6, prin metoda variațiilor continue (Job).

Prepararea rășinii complexante

Porțiuni de câte 0,1 g rășină schimbătoare de anioni au fost supuse agitării mecanice cu volume variabile de soluție de ECR 10^{-3} M. Excesul de reactiv nereținut în rășină a fost determinat prin măsurarea absorbanței acestuia la λ=450 nm. Cantitatea de reactiv din soluția de supernatant s-a calculat pe baza unei drepte de calibrare $A_{\lambda=450nm} = f$(conc. ECR).

Studiu privind sorbția ionilor metalici

Porțiuni de câte 0,1 g rășină complexantă în forma ECR au fost tratate cu câte 10 ml soluție tampon (*p*H 3-6). După agitarea fiecărui amestec câte o oră cu ajutorul unui agitator mecanic s-a adăugat în mic exces soluția ionului metalic studiat. După agitare timp de 2 h, amestecul de rășină și soluție a fost filtrat, iar filtratul adus la balon cotat de 25 ml. Din aceasta s-a determinat, prin tehnica DCP-AES, cantitatea de ion metalic nereținut în rășina complexantă. În mod analog s-a procedat în studiul privind retenția celor trei elemente din amestecuri.

Rezultate și discuții

Spectrele complecșilor ion metalic: ECR, în domeniul vizibil, în intervalul *p*H 3-6 sunt prezentate în figura 1; se observă că cel mai stabil este complexul Sc(III):ECR la *p*H 6. În ceea ce privește complecșii Y(III):ECR și La(III):ECR, aceștia sunt puțin stabili la *p*H 5-6, în timp ce la pH 4 tendința Y(III) și La(III) de a forma complecși cu ECR este extrem de redusă, iar la *p*H 3 nici unul din cei trei ioni metalici nu formează complex cu ECR. În ceea ce privește raportul de combinare Sc(III):ECR, la *p*H 6, acesta s-a găsit a fi de 1:2.

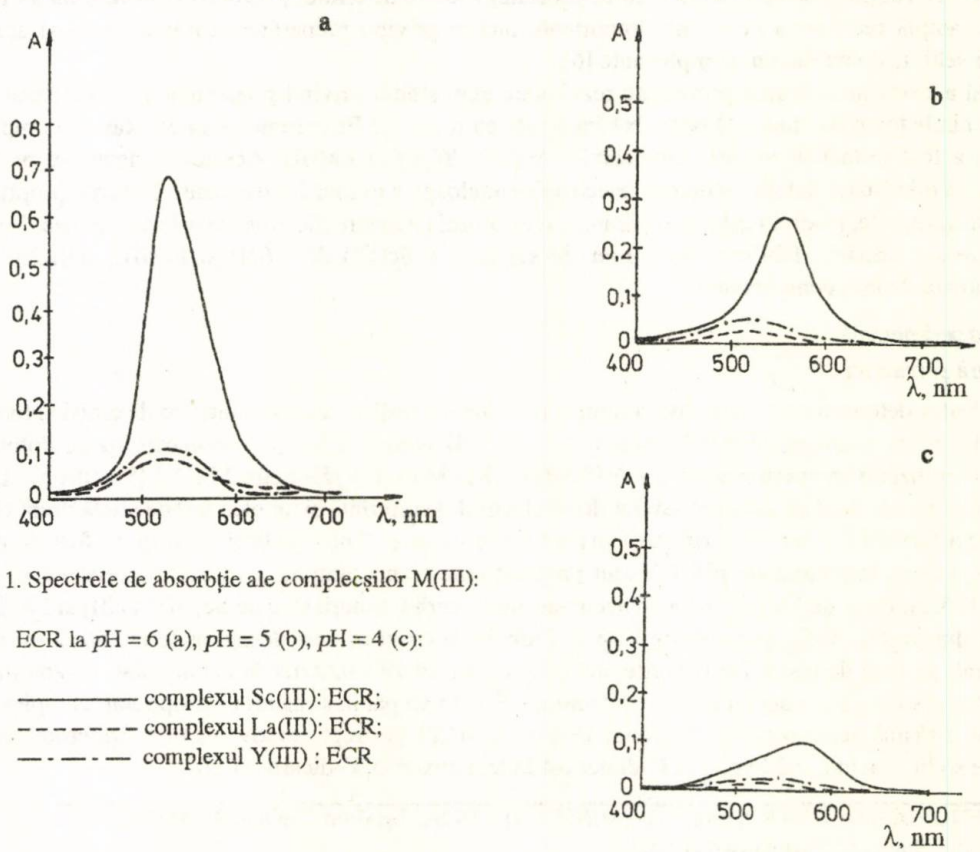


Fig. 1. Spectrele de absorbție ale complecșilor M(III):

ECR la *p*H = 6 (a), *p*H = 5 (b), *p*H = 4 (c):

———— complexul Sc(III): ECR;
– – – – – – – complexul La(III): ECR;
—·—·— complexul Y(III) : ECR

Pornind de la aceste rezultate s-a încercat prepararea unei rășini complexante în forma ECR, care să fie testată în retenția Sc(III), Y(III) și La(III). Rășina schimbătoare de anioni Dowex 2x4 prezintă o capacitate de retenție a reactivului ECR de 0,19 mmoli/g. Studiul privind dependența introducerii agentului de complexare în rășină, în funcție de timp, este prezentat în figura 2. Se constată că saturarea rășinii în forma reactiv necesită aproape 7 h.

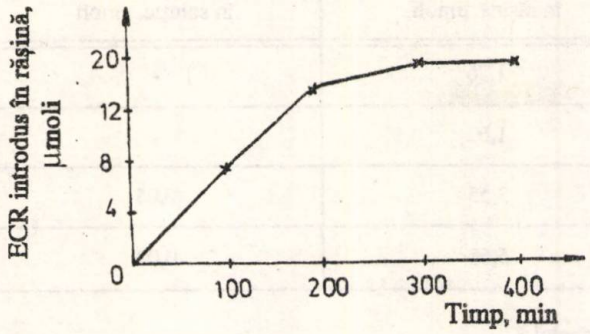


Fig. 2. Rezultatele fixării ECR în rășina Dowex 2x4(Cl^-) în funcție de timp

Deoarece introducerea a 4 µmoli ECR se face într-un interval de timp mai mic, această variantă a rășinii complexante poate fi utilizată în retenția unor elemente. Odată preparată, rășina complexantă a fost testată din punct de vedere al stabilității în prezență de HCl cu concentrații cuprinse între 0,1 și 4M. Rezultatele acestui test sunt prezentate în figura 3. Se constată că rășina complexantă este stabilă în HCl 0,1 M dar odată cu creșterea concentrației de HCl crește corespunzător cantitatea de ECR eluată. Deoarece dintre cele trei elemente (Sc, Y, La) Sc(III) are tendința cea mai mare de a forma în soluție un complex cu ECR la *p*H 6, s-a urmărit în principal comportarea unei soluții conținând acest ion, atunci când este pusă în contact cu o rășină în formă ECR, la același *p*H. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 1.

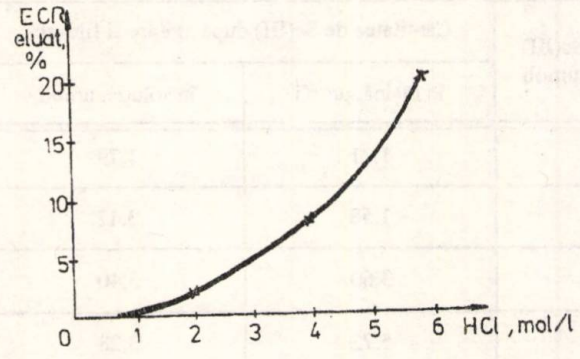


Fig. 3. Stabilitatea rășinii complexante în prezență de HCl de diferite concentrații

Tabelul 1

REZULTATELE RETENȚIEI Sc(III) ÎN RĂȘINA COMPLEXANTĂ (ÎN FORMA ECR) LA *p*H 6

Proba nr.	Cantitatea de ECR în rășină, µmoli	Cantitatea de Sc(III) luată în lucru, µmoli	Cantitatea de Sc(III) după agitare și filtrare		Raportul de combinare Sc(III):ECR
			în rășină, µmoli	în soluție, µmoli	
1	2	3	1,25	1,75	1:1,60
2	4	5	1,60	2,40	1:2,50
3	6	7	3,65	3,35	1:1,64
4	8	9	5,70	3,30	1:1,40

După cum s-a constatat, în soluție raportul de combinare Sc(III):ECR este de 1:2. Și în rășină raportul de combinare se apropie de aceeași valoare. În ceea ce privește eluarea Sc(III) din rășina complexantă, s-au tratat probele de rășină în forma complex (Sc:ECR) cu câte 25 ml soluție de HCl 0,1 M. Amestecurile au fost supuse agitării timp de 2 h, după care cantitatea de ion metalic din soluția de supernatant a fost determinată prin tehnica DCP-AES. După cum se observă din tabelul 2, Sc(III) este eluat practic complet din rășina complexantă (în prezență de HCl 0,1 M), fără ca reactivul să fie scos din aceasta. Mai mult, rășina în forma ECR a putut fi reutilizată pentru o nouă retenție a Sc(III), în aceleași condiții ca mai sus, rezultatele acestui experiment fiind prezentate în tabelul 3.

Tabelul 2

REZULTATELEL ELUĂRIII Sc(III) DIN RĂȘINA ÎN FORMA R-COMPLEX(Sc(III):ECR)

Proba nr.	Cantitatea de Sc(III) reținută în rășină, μmoli	Cantitatea de Sc(III) după tratare cu HCl 0,1M	
		în rășină, μmoli	în soluție, μmoli
1	1,25	1,26	-
2	1,60	1,62	-
3	3,60	3,55	0,05
4	5,70	5,68	0,02

Tabelul 3

REZULTATELE PRIVIND REUTILIZAREA RĂȘINII COMPLEXANTE ÎN RETENȚIA Sc(III),LA *p*H 6

Proba nr.	Cantitatea de ECR în rășină, μmoli	Cantitatea de Sc(III) luată în lucru, μmoli	Cantitatea de Sc(III) după agitare și filtrare	
			în rășină, μmoli	în soluție, μmoli
1	2	3	1,21	1,79
2	4	5	1,58	3,42
3	6	7	3,60	3,40
4	8	9	5,72	3,28

Comparând datele din tabelele 1 și 3 se constată că, la o nouă utilizare, capacitatea de retenție a Sc(III) de către rășina în forma ECR rămâne practic constantă. Pe baza rezultatelor privind comportarea Sc(III), Y(III) și La(III) în prezența reactivului ECR, în soluție, în domeniul de *p*H 3-6, s-a urmărit în continuare retenția acestor ioni metalici în rășina complexantă (în forma ECR) în același interval de *p*H (tabelul 4).

Tabelul 4

REZULTATELE RETENȚIEI Sc(III), Y(III) ȘI La(III) ÎN RĂȘINA COMPLEXANTĂ ÎN DOMENIUL DE *p*H 3-6

Proba nr.	pH	Cantitatea de ion metalic după agitare și filtrare, μmoli					
		Sc(III)		Y(III)		La(III)	
		în rășină	în soluție	în rășină	în soluție	în rășină	în soluție
1	3	0,12	3,88	-	4	-	4
2	4	0,34	3,66	-	4	-	4
3	5	0,89	3,11	0,02	3,98	0,01	3,99
4	6	1,60	2,40	0,03	3,97	0,01	3,99

Notă: cantitatea de rășină=0,1 g(4 μmoli ECR/0,1 g rășină uscată);
volumul de soluție M(III) 10^{-3} ioni g/l luat în lucru = 4 ml

Deoarece la *p*H 6 Sc(III) este reținut în rășină într-o proporție mai mare, în timp ce Y(III) și La(III) prezintă o afinitate foarte mică pentru rășina complexantă, s-a încercat în continuare separarea Sc(III) de Y(III) și La(III).

Din tabelul 5 se constată că Sc(III) poate fi separat de Y(III) și La(III), la *p*H 6 (în prezență de tampon acetat), folosind o rășină complexantă în forma ECR.

Tabelul 5

REZULTATELE PRIVIND SEPARAREA Sc(III) DE Y(III) ȘI La(III) CU O RĂȘINĂ COMPLEXANTĂ (ÎN FORMA ECR) LA *p*H 6

Proba nr.	Cantitatea de M(III) luată în lucru, μmoli			Cantitatea de M(III) după agitare și filtrare, μmoli					
	Sc	Y	La	în rășină			în soluție		
				Sc	Y	La	Sc	Y	La
1	3	3	3	3	0,010	0,010	-	2,990	2,990
2	3	1	1	3	0,001	0,001	-	0,999	0,999

Notă: cantitatea de rășină = 0,2 g (8 μmoli ECR/0,2 g rășină); timp de agitare = 2 h; volumul soluției = 20 ml

Concluzii

Rezultatele studiului prezentat în această lucrare permit formularea următoarelor concluzii: rășina cu proprietăți complexante (în forma ECR) este ușor de preparat; cu această rășină, Sc(III) poate fi separat de Y(III) La(III), la *p*H 6; de asemenea, Sc(III) reținut în rășină poate fi recuperat prin eluare cu soluție de HCl 0,1 M, rășina putând fi reutilizată (în forma reactiv).

Notă : Autorii mulțumesc dnei.subing. Victoria Purcaru de la IMNR București pentru analizele efectuate prin tehnica DCP-AES.

Bibliografie

1.KEMULA, W. și BRAJTER, K., Chem. Anal., Varșovia, **13**, 1968, p. 305
2. BRAJTER, K., J. Chromatogr., **102**, 1974, p. 385
3. BRAJTER, K. și ZLOTORZYNSKA, E.D., Talanta, **30**, 1983, p., 355
4. BRAJTER, K. și ZLOTORZYNSKA, E.D., Talanta, **33**, 1986, p. 149
5. TORRE, M. și MARINA, M.L., Crit. Rev. Anal. Chem., **24**, 1994, p. 327
6. XU, Y., HU, Z. și CHEU, X., Anal. Lett., **20**, nr. 7, 1987, p. 1001

Intrat în redacție : 21.III.1996

PETRICĂ DUMITRIU
FELICIA BUTNARU

Determinarea acidului tereftalic din bis (2 hidroxietil) tereftalat

C.Z.: 547.584

In the process of polyethyleneterephthalate preparation, starting from terephthalic acid and ethylene glycol, in the transesterification phase, bis(2 hydroxyethyl)terephthalate – $C_6H_4(COOCH_2–CH_2OH)_2$ is obtained. It is necessary to know the percentage of unreacted terephthalic acid, in order to establish the reaction yield. Considering the chemical characteristics of the two components (i.e. terephthalic acid and bis(2-hydroxyethyl)terephthalate), a method for determining the terephthalic acid was worked out, that is by COOH acid groups titration with an alkaline sodium and potasium hydroxide solution.

Principiul acestei metode de punere în evidență a acidului tereftalic din bis (2 hidroxietil) tereftalat constă în determinarea acidimetrică a grupelor carboxilice (-COOH) prin titrare cu o soluție alcalină, conform reacției (1).

$$R\text{-(COOH)}x + x\text{NaOH} \longrightarrow R\text{(COONa)}x + x\text{H}_2\text{O} \qquad (1)$$

Trebuie avut în vedere faptul că aplicând această metodă se va determina aciditatea totală, ceea ce nu corespunde cu aciditatea conferită de grupările -COOH din acid tereftalic, deoarece bis (2 hidroxietil) tereftalatul posedă și el o anumită aciditate, care trebuie pusă în evidență.

În cercetările efectuate s-a ținut cont de acest lucru și s-a pus în evidență aciditatea bis (2-hidroxietil) tereftalatului standard, care s-a corelat cu aciditatea conferită acestuia prin adăugarea de procente, bine stabilite, de acid tereftalic în vederea elaborării formulei de calcul.

Produsul obținut prin transesterificarea dimetil tereftalatului cu etilen glicol (reacția 2), s-a numit bis (2 hidroxietil) tereftalat standard.

$$H_3C–OOC–C_6H_4–COOCH_3 + 2HO\rightarrow CH_2–CH_2–OH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow HO–H_2C–H_2C–OOC–C_6H_4–COO–CH_2–CH_2–OH + 2CH_3OH \qquad (2)$$

Partea experimentală

S-a analizat un set de 10 probe de bis (2 hidroxietil) tereftalat standard, din 10 șarje diferite de produs de transesterificare.

După pregătirea produselor, care a constat în omogenizare, spălare cu apă distilată și uscare s-a determinat aciditatea acestora experimentând-o în % acid tereftalic.

Aciditatea s-a determinat prin titrarea probelor cu o soluție alcalină de hidroxid de sodiu N/10, folosind ca indicator fenoftaleina, soluție alcalină, 1%.

Solvirea probelor s-a făcut la cald (70-80°C), în dimetil formamidă, pe o baie de glicerină, sub agitare continuă și sub atmosferă de azot.

Conținutul de acid tereftalic s-a exprimat prin relația (3).

$$\%\ \text{Acid tereftalic} = \frac{V \cdot N \cdot F \cdot 83}{1000 \cdot a} \times 100 \qquad (3)$$

Rezultatele s-au trecut în tabelul 1, coloana 2.

Ing. PETRICĂ DUMITRIU, ing. FELICIA BUTNARU, Institutul de Cercetare și Inginerie Tehnologică FIBRESIN S.A., Iași

Tabelul 1

VALORILE CONȚINUTULUI DE ACID TEREFTALIC DIN BIS(2 HIDROXIETIL) TEREFTALAT STANDARD - DETERMINARE ACIDIMETRICĂ

Nr. crt.	Aciditatea bis(2hidroxietiltereftalat), % acid tereftalic	Acid tereftalic introdus în probă, % acid tereftalic	Acid tereftalic determinat, % acid tereftalic	Diferența dintre acidul tereftalic introdus și cel determinat, % acid tereftalic
1	0,243	0	0,258	0,258
2	0,265	0,5	0,755	0,255
3	0,251	1	1,26	0,26
4	0,257	1,5	1,75	0,23
5	0,271	2	2,245	2,245
6	0,253	2,5	2,765	0,265
7	0,247	3	3,23	0,23
8	0,249	3,5	3,765	0,265
9	0,255	4	4,241	0,241
10	0,260	5	5,238	0,238

Tabelul 2

VALORILE CONȚINUTULUI DE ACID TEREFTALIC DIN (2 HIDROXIETIL) TEREFTALAT DETERMINATE ACIDIMETRIC ȘI CROMATOGRAFIC

Nr. crt.	% Acid tereftalic Determinare acidimetrică	% Acid tereftalic Determinare cromatografică	% Acid tereftalic Diferența celor două determinări
1	1,37	1,11	0,26
2	2,43	2,20	0,23
3	0,97	0,71	0,26
4	2,15	1,89	0,26
5	1,36	1,12	0,24
6	3,12	2,87	0,25
7	2,82	2,56	0,26
8	5,33	5,08	0,25
9	4,46	4,22	0,24
10	3,87	3,61	0,26

Paralel cu aceasta s-a determinat aciditatea bis (2 hidroxietil) tereftalatului standard dintr-un set de probe cu conținut de acid tereftalic cunoscut (probe în care s-au introdus cantități de acid tereftalic în procente cunoscute).

Rezultatele acestor analize sunt trecute în tabelul 1.

Pentru verificarea acestei metode s-a determinat comparativ prin metoda acidimetrică și metoda cromatografică, conținutul de acid tereftalic din 10 șarje de bis (2 hidroxietil) tereftalat obținut industrial prin transesterificarea acidului tereftalic cu etilenglicolul.

Rezultatele, comparativ, sunt evidențiate în tabelul 2.

Rezultate și discuții

Din tabelul 1 (coloana 1) se poate constata că aciditatea bis (2 hidroxietil) tereftalatului, exprimată în funcție de acidul tereftalic, oscilează pe cele 10 șarje, de la valoarea minimă de 0,23 la maxim 0,265, ceea ce reprezintă o medie de 0,25%.

Prin determinările efectuate pe proba cu conținut de acid tereftalic cunoscut (coloana 2) s-au găsit valori ale acidității mai mari cu aproximativ 0,25%, față de aciditatea teoretică (coloana 3).

Procentul de 0,25% reprezintă tocmai aciditatea dată de bis (2 hidroxietil) tereftalat.

Aceeași diferență de aciditate a fost pusă în evidență (tabelul 2, coloana 3) prin determinarea acidului tereftalic din probe de bis (2 hidroxietil) tereftalat cu conținut de acid tereftalic necunoscut folosind paralel metoda acidimetrică și metoda cromatografică de determinare a acidului tereftalic.

Concluzii

Ținând cont de rezultatele determinărilor prezentate în tabelele 1 și 2 se poate trage concluzia că acidul tereftalic din bis (2 hidroxietil) tereftalat poate fi determinat folosind relația (3), cu condiția ca la rezultatul final să se scadă procentul de 0,25%, procent corespunzător acidității bis (2 hidroxietil) tereftalatului standard.

Notații

V - cantitatea de hidroxid intrată la titrarea probei, ml;
N - normalitatea soluției de titrare;
F - factorul de corecție a soluției de titrare;
83 - echivalentul chimic al acidului tereftalic;
a - cantitatea de probă luată în lucru , g.

Bibliografie

1. ALBERT, F. și BĂRBULESCU, N., ș.a., Analiză chimică organică, Ed. Tehnică, București, 1970
2. LITEANU, C. și HOPÎRTEAN, E., Chimie analitică cantitativă, Volumetria, Ed. Didactivă și Pedagogică, București, 1972

Intrat în redacție: 7 VI 1994

RODICA MANDEAL

Studiul utilizatorilor de informații și documente: nevoi și comportament

C.Z.: 007:54:66

There is a wide range of approaches to the users, unequal in detecting their behaviour and information needs. Developed within various branches, the greatest part pertaining to the social sciences, these approaches are characterized by the same limits, i.e. none of them is accurate and exhaustive. The choice for one of these, or for a combination of two or more of them depends mainly on three factors:
– setting the framework the analysis is to be performed in;
– defining the population under study, as well as the objectives aimed at;
– specifying the required material, human and intelectual assets.

Studiile vizând utilizatorii sistemelor de informare, comportamentul și nevoile lor sunt larg răspândite în toată lumea. Acest lucru este reflexia dificultăților profunde care există atunci când dorim să ne informăm. Aceste dificultăți sunt provocate de trei factori principali:

– producția, în continuă creștere, de informații – ceea ce are drept consecință fenomenul numit explozia informării sau documentării;

– adoptarea de către sistemele de informare a unor tehnologii din ce în ce mai sofisticate;

– dezorientarea utilizatorului în fața celor două fenomene menționate.

Acești factori au determinat introducerea în sistemele de informare a unor noi metode de gestiune care să permită maximalizarea schimburilor între serviciile de informare și diferitele categorii de consumatori de informații.

Realizarea studiilor privind utilizatorii de informații ridică însă probleme de abordare, datorate diversității cadrului în care sunt realizate, ambiguității conceptelor utilizate și multitudinii metodelor de investigare folosite.

Diversitatea studiilor, a utilizatorilor și a nevoilor acestora

Studiile privind consumatorii de informații, nevoile, comportamentul și atitudinile acestora, începute în anii '50, s-au dezvoltat considerabil în ultimile două decenii. Multe dintre aceste studii au fost desfășurate de profesioniști în știința informării, cercetători în științe sociale și, mai recent, de către cercetători din alte sfere științifice. De asemenea, majoritatea studiilor sunt de origine anglo-saxonă și tratează atât aspectele calitative, cât și cele cantitative ale informației și utilizării acesteia.

Ing. RODICA MANDEAL, S.C. CHIMINFORM DATA S.A., București

a) Studiile care au o abordare istorică trec în revistă toate fațetele unui sistem de informare în evoluția lor în timp: obiective, gestiune, resurse, personal, metode. În privința utilizatorilor, studiile pleacă de la postulatul că atitudinea acestora față de informație, indiferent că vizează formele sau practicile de utilizare, emană din cultura istorică a utilizatorului.

b) Studii care se înscriu în cadrul statisticii descriptive sau analitice, și care încearcă definirea utilizatorilor, a comportamentului și nevoilor acestora, prin cifre: număr de vizite făcute centrelor de informare, număr de cereri înaintate etc. Aplicarea metodelor statistice în știința informării a fost îmbogățită prin utilizarea modelelor bibliometrice care permit nu numai descrierea și analizarea situației, ci și evidențierea tendințelor de dezvoltare a fenomenelor studiate în timp și spațiu.

c) Studiile care consideră utilizarea informației ca un fenomen social descriu profilurile socio-culturale ale utilizatorilor, tipologia și categoriile acestora, precum și actul propriu-zis de utilizare a informației – miza pe care acest act o are pentru diferitele categorii de utilizatori.

d) Studiile care se înscriu în cadrul psihologiei informației și care se referă din ce în ce mai mult la psihologia creativității științifice analizează comportamentul, atitudinile, motivațiile și practicile utilizatorului în spațiul organismului de informare. Aceste studii includ aspecte privind introducerea noilor tehnologii și impactul acestora asupra practicilor informaționale ale utilizatorilor, întrebarea fundamentală în acest caz fiind dacă noile tehnologii constituie surse reale de modificare a comportamentului utilizatorilor și a nevoilor acestora. Tot în acest cadru sunt tratate anumite aspecte privind inițierea utilizatorilor în aceste tehnologii și efortul depus pentru stăpânirea lor, condiție sine qua non pentru utilizarea rentabilă a acestor tehnologii.

e) Cele mai recente studii care se consacră analizei costurilor și cerințelor introducerii noilor tehnologii asupra sistemului de informare. Multiplicarea serviciilor oferite utilizatorilor conjugată cu dezvoltările tehnologiilor informației pun centrelor de informare problema costurilor angajate în diferitele operații de prelucrare și difuzare a informației. Acest lucru a determinat elaborarea unor studii de evaluare a performanțelor realizate de centrele de informare, respectiv de produsele de informare care au avut drept consecință stabilirea unor politici tarifare. Tendința de a aprecia gradul de satisfacție a utilizatorului a fost întărită de dezvoltarea rețelelor automatizate. Acestea au avut un rol deloc neglijabil în apariția și dezvoltarea unei discipline și anume *economia informației*. Cheltuielile mari implicate de investiția și funcționarea acestor rețele au constrâns managerii sistemelor de informare să facă evaluări comparate ale costurilor și ale rezultatelor așteptate și obținute. Una din întrebările la care se ajunge la sfârșitul evaluărilor este următoarea: noile tehnologii sunt surse de noi cheltuieli ? și cum se poate face față acestei situații ?

În ciuda numeroaselor studii realizate în fiecare an în diverse țări, în diverse discipline, sunt puține cele care oferă reguli comune pentru utilizarea informației.

Acestei diversități de contexte, în care se înscriu cercetările privind utilizatorii, i se adaugă și ambiguitatea conceptelor utilizate.

Ambiguitatea conceptuală

Conceptele utilizate pentru a desemna consumatorii de informații și pentru a determina nevoile lor de informare sunt multiple și fac situația mult mai complexă.

Se vorbește despre "cititori", "beneficiari", "utilizatori" pentru a desemna "consumatorul de informație". Acest ultim concept rămâne cel mai la modă în lumea profesioniștilor în informare, iar printr-o convenție ne referim la *cititori* ca la un consumator de servicii și de suporturi tradiționale, în timp ce conceptul *utilizator* îl desemnează pe consumatorul serviciilor și suporturilor moderne.

Pe de altă parte, noțiunea de consumator de informații poate fi definită ca *subiect al activității de informare* – persoana care dorește să-și mențină sau să-și mărească gradul de cunoaștere a unui subiect sau a unui domeniu, în funcție de ultima evoluție a acestuia – sau ca *obiect al activității de informare* – persoana al cărei grad de cunoaștere, respectiv capacitate de informare trebuie asigurate de către un centru de informare, în funcție de ultima evoluție a domeniului respectiv.

Posibilitățile de acces ale consumatorilor la informație, precum și gradul de interes pe care îl manifestă sunt variabile, de unde și o distincție larg răspândită între:

– utilizatorii reali, adică grupuri sau persoane distincte din rândurile consumatorilor, care știu unde să găsească informația și o folosesc în mod real;

– utilizatorii potențiali, grupuri sau indivizi din comunitatea consumatorilor, care sunt interesați de informație, dar nu știu unde să o găsească și, în consecință, nu o utilizează;

– utilizatorii estimați, grupuri sau indivizi din comunitatea consumatorilor care sunt interesați de informație, știu unde să o găsească, dar nu o utilizează;

– non-utilizatorii, excluși din circuitele informației din motive impuse de ordin economic, politic sau social.

O altă distincție este cea care repartizează utilizatorii de informații în trei categorii:

– cercetătorii;

– practicienii și tehnicienii;

– cadrele de conducere.

În afară de faptul că este limitativă, această repartiție permite constatarea că nu există frontiere nete între cele trei categorii - un practician putând fi în același timp și conducător și/sau cercetător.

O altă tipologie, mai completă, și care pare mai funcțională, pleacă de la existența, în toate societățile, a numeroaselor grupuri de utilizatori efectivi, reali sau potențiali, în macrosistemul cunoștințelor distingându-se prezența a patru mari categorii de subsisteme:

– subsistemul cercetării;

– subsistemul dezvoltării;

– subsistemul practicii sau activităților practice;

– subsistemul consumului.

În cadrul acestor subsisteme sunt identificate subgrupe specifice. Astfel, de exemplu, în subsistemul practicii se precizează profesiunile practice, organizațiile de producție și organizațiile prestatoare de servicii. Se constată că această tipologie poate fi aplicată în orice sector al economiei.

Consumatorii de informații pot fi, de asemenea, clasificați în funcție de apartenența la:

– categorii socio-profesionale: cercetători, ingineri, profesori etc.;

– grupuri de lucru: laboratoare, centre tehnice, servicii de cercetare ale întreprinderilor;

– utilizatorii "izolați": cei care, prin funcția lor socială sau prin preocupări științifice și tehnice, sunt interesați de informație.

O ultimă clasificare pe care o trecem în revistă consideră utilizatorul ca un sistem psihologic definit de vârstă, sex etc., al cărui comportament este influențat direct sau indirect de organismul (întreprindere, instituție) din care face parte – situație, profesiune – sau de alte grupuri cărora le aparține de facto.

Plecând de la categoriile elaborate – exemplificate mai sus, este evident că nevoile de informare sunt diferite. De asemenea, deoarece există o mare întrepătrundere în interiorul fiecărei categorii, aceasta va opera în consecință și la nivelul comportamentelor și nevoilor de informare.

De exemplu, nevoile vor fi diferite dacă utilizatorii sunt în două categorii mari diferite și anume cercetarea și producția. Dar în cadrul activității de cercetare există, de asemenea, nevoi diferite, în funcție de zona în care activează cercetătorul: fundamentală, aplicată sau experimentală, sau de faptul că se ocupă de administrație sau de luarea unor decizii.

Aceleași ambiguități se evidențiază și când analizăm conceptul "nevoie", care are o semnificație destul de vagă, deoarece are o multitudine de sensuri (lipsă, dorință, cerere etc.).

Acest concept este influențat de o serie de factori legați de utilizatori:

– factori obiectivi, corespunzând realității, cum ar fi caracteristicile socio-profesionale sau comportamentale;

– psihologia individuală, care cuprinde motivațiile, atitudinile și opiniile;

– aspirațiile ca rezultat al întrepătrunderii factorilor obiectivi cu cei psihologici, și anume așteptările, nevoile și cererile.

Ambiguitatea conceptului "nevoie" a provocat în special economiștii și sociologii să elaboreze mai multe clasificări pentru a schița o ordine de priorități. Astfel, s-a încercat o distincție între nevoile reale, adevărate, fundamentale pentru existență și nevoile produse de efectele publicității.

Una din clasificările făcute de economiști a fost cea în nevoi primare, esențiale pentru supraviețuirea fizică și morală – hrană, îngrijire, securitate – și nevoi secundare legate de produsele care ușurează viața – cum ar fi mijloacele de telecomunicație și de informare.

O altă distincție este cea a sociologilor, care împarte nevoile în:

– "nevoi-obligație", care cuprind nevoile legate de cadrul de viață și a căror satisfacere este vitală pentru familie: nevoile economice, de securitate și de stabilitate, de exemplu;

– "nevoi-aspirație", care corespund nevoilor ce pot fi satisfăcute într-un viitor mai mult sau mai puțin apropiat și care permit individului să se ridice deasupra condiției sale prezente: nevoile de educație și de informare sunt cuprinse în această categorie.

Această clasificare prezintă un interes particular, datorat pe de o parte dinamicii pe care o permite – trecerea de la nevoile-aspirații la categoria nevoilor-obligații, permisă de evoluția socială și, pe de altă parte, reflectă o ordine de prioritate bazată mai degrabă pe criterii sociale și politice, adică istorice, decât științifice.

În acest caz, nevoile nu există decât în raport cu obiecte pre-existente și, în cazul nostru particular, putem spune că existența informațiilor oferite utilizatorilor determină sentimentul de "lipsă" și crearea disponibilităților psihice, intelectuale și economice pentru a investi în informație. Astfel, considerând nevoia ca o lipsă subiectivă, ânumite bunuri considerate secundare, cum ar fi informația, pot fi apreciate ca esențiale de către anumite categorii de utilizatori sau anumite societăți. De exemplu, nevoia de automatizare, care este încă în stadiul de aspirație în țările în curs de dezvoltare, a trecut în categoria de obligativitate în țările dezvoltate.

Aceste exemple atestă faptul că nevoile își schimbă forma în funcție de evoluția istorică a structurilor societăților unde apar și că, indiferent de metodologia propusă, nu se poate determina decât cererea socială, respectiv nevoile subiective.

O altă sursă de ambiguități o reprezintă comportamentul utilizatorilor de informații, care este adesea asimilat cu reacția sau atitudinea acestora.

După Van Slype, *comportamentul* în domeniul informării și documentării se definește prin "caracteristicile dinamice care permit aprecierea activității unui individ". Din acest motiv, în anchetele efectuate pentru studiile utilizatorilor de informații sunt induse elemente care determină comportamentul acestora:

– informațiile utilizate: cantitate, calitate, formă etc.;
– timpul consumat de utilizator pentru a se informa;
– sursele de informare utilizate: canale, frecvență;
– modalități de utilizare: utilizare efectivă, imediată, diferită , simplă informare;
– importanța documentației personale etc.

Atitudinea semnifică "predispozițiile personale, cronice sau durabile, care orientează percepția, judecata și reacția", deci "puncte de vedere permanente sau stabile pe care se situează un subiect pentru a judeca conținuturi perceptive ocazionale". Aceste elemente, care sunt proprii fiecărui utilizator și printre care se numără curiozitatea, tenacitatea, dinamismul, spiritul de echipă sau individual, autoritatea, creativitatea dau studiilor privind utilizatorii o dimensiune particulară.

În sfârșit, comportamentul depinde de motivații, opinii, așteptări care, la rândul lor, sunt constituite din numeroase elemente și incluse în studiile privind utilizatorii, ceea ce introduce o anumită confuzie între semnificațiile proprii comportamentului și cele proprii atitudinii, opiniei sau așteptării.

Multitudinea metodelor de abordare a utilizatorilor și nevoilor acestora

Identificarea nevoilor și comportamentului utilizatorilor de informații este asemănătoare abordărilor specifice studiului pieței. Deși diferite, majoritatea metodelor au un scop comun: generalizarea rezultatelor obținute prin analiza datelor, textuale sau statistice, colectate.

Metodele cantitative

Metodele cantitative au fost aplicate relativ recent în studiile privind nevoile și comportamentul utilizatorilor. Aceste metode au fost utilizate în special pentru evaluarea fondurilor documentare, a tehnicilor utilizate, a gestiunii.

Aplicarea metodelor cantitative pentru evaluarea nevoilor și comportamentului utilizatorilor permite verificarea evoluției serviciilor oferite de organismele de informare în funcție de nevoile exprimate și compararea rezultatelor obținute cu obiectivele fixate și metodele de lucru.

Metodele cantitative se pot împărți în trei categorii și pot fi utilizate atât în studiul nevoilor de informare, cât și ca indicatori pentru tendințele pe care aceste nevoi le vor înregistra în spațiu și timp.

Metodele normative

Aceste metode sunt axate pe resurse și oferă o imagine privind volumul minim, mediu sau maxim pe care îl are un fond sau un serviciu documentar. Aceste norme cantitative pot servi de indicatori privind satisfacerea minimă, medie sau maximă a unei categorii de utilizatori.

Statisticile convenționale

Aceste statistici, elaborate tot mai frecvent de organismele de informare, dau o imagine a colecțiilor (compoziția, creșterea, înnoirea etc.), a utilizatorului (vârsta, sexul, calificarea, funcțiile, organizația de

care aparţine etc.) şi a modului de utilizare reală a produsului de informare ((împrumut, consultare, utilizarea fişierelor, fotocopiere, microformate, căutări manuale şi automatizate etc.).

Aceste statistici măsoară pe de o parte capacitatea potenţială pe care o are un organism de informare pentru a-şi satisface utilizatorii, iar pe de altă parte satisfacţia reală a acestora.

În acelaşi timp, imaginea pe care o oferă aceste statistici depinde de modul în care sunt colectate datele, precum şi de definiţia conceptelor utilizate (adică ambiguităţi conceptuale).

Dezavantajul acestor statistici constă în furnizarea unor date parţiale, deoarece pe de o parte nu iau în considerare utilizatorii potenţiali şi nevoile acestora, şi pe de altă parte nu pot oferi informaţii asupra modului în care a fost utilizat în mod real produsul consultat sau împrumutat.

În concluzie, statisticile convenţionale, indiferent dacă se referă la baze de date sau la suporturi tradiţionale, nu pot constitui decât o etapă prealabilă în analiza nevoilor. Ele ajută la evaluarea organismelor de informare şi la crearea unor instrumente de orientare şi de căutare a informaţiilor. Utilizarea lor exclusivă nu poate acoperi domeniul studiului utilizatorilor şi nu poate determina ansamblul nevoilor acestor utilizatori.

Indicatori de performanţă

Pentru a palia insuficienţele menţionate mai sus, bibliometrii au pus la punct metodele analitice, în care au fost integrate statisticile convenţionale. Aceste metode permit evaluarea performanţelor serviciilor documentare şi, în consecinţă, capacitatea lor de a satisface nevoile utilizatorilor. Printre aceste metode , două sunt mai des utilizate:

Nivelul de satisfacţie – Buckland

Esta vorba despre un test de micro-evaluare, utilizat pentru identificarea categoriilor de documente *insuficiente* în colecţie, identificarea *lacunelor* specifice colecţiei şi determinarea motivelor de *non-disponibilitate* a unui document în momentul cererii.

Pentru această evaluare sunt înregistrate cererile efective adresate serviciului şi se măsoară gradul de reuşită în comunicare. Indicatorul de performanţă se stabileşte în funcţie de parametrii care influenţează disponibilitatea documentului: durata împrumutului, număr de exemplare ale textului solicitat, număr de volume consultate pe loc, popularitatea unui titlu etc.

După această evaluare, managerii organismelor de informare iau măsuri pentru a modifica aceste variabile în funcţie de nevoi. Fiecare modificare introdusă afectează performanţa bibliotecii sau a centrului de informare: cu cât un document este mai popular, cu atât durata de împrumut trebuie să fie mai scurtă şi numărul de exemplare, pus la dispoziţia utilizatorilor, mai ridicat.

Frustrarea utilizatorului – Sarasvic

În acest model sunt incluse politica de împrumut, politica de achiziţie, funcţionarea internă a organismului de informare şi comportamentul utilizatorului.

Baza calculului, după acest model, este documentul căutat, iar eşecurilor le sunt alocate punctaje care, însumate, evidenţiază frustraţiile utilizatorului.

Astfel, documentul căutat:

1 - nu figurează în colecţie = eşecul colecţiei;

2 - nu este înscris în catalog = eşecul prelucrării;

3 - figurează în catalog, dar nu a fost găsit de utilizator = eşecul în folosirea catalogului;

4 - a fost găsit în catalog, dar nu este disponibil = eşec de comunicare;

5 - există în catalog şi în raft, dar nu a fost găsit de utilizator = eşecul utilizatorului.

Limitele acestui model analitic se găsesc în maniera lui de aplicare, foarte complexă (cei care fac ancheta trebuie să fie calificaţi şi utilizatorii trebuie să aibă un nivel ridicat de cooperare) şi în faptul că nu ia în considerare nevoile neexprimate şi nevoile utilizatorilor care se informează pe cont propriu, fără a apela la serviciile unui organism de informare.

Metode calitative

Normele, statisticile convenţionale şi indicatorii de performanţă au limite în privinţa detectării aspectelor calitative legate de utilizator, de comportamentul şi nevoile acestuia. Acest fapt a determinat utilizarea altor metode.

Jurnalul utilizatorului

Jurnalul – sub formă tipărită sau bandă de înregistrare este pus la dispoziţia utilizatorilor, pentru ca

aceştia să menţioneze diferitele lor activităţi informaţionale (documentele şi informaţiile utilizate, dificultăţile întâlnite). Este una dintre metodele cele mai vechi folosite într-o bibliotecă, deoarece permite o auto observare şi nu are nevoie de mijloace materiale, umane şi financiare importante.

Jurnalul are avantajul de a oferi o imagine "fotografică" a utilizatorului aşa cum se vede acesta, cu problemele pe care le are şi cu reclamaţiile pe care le exprimă.

Această metodă este şi ea contestată, în măsura în care nu acoperă decât utilizatorii motivaţi, cu suficient de mult timp alocat descrierii propriilor lor activităţi şi având nevoi de informare suficient de numeroase pentru ca studiul lor să fie semnificativ.

În plus, există riscul de a prezenta o imagine distorsionată a populaţiei de utilizatori (nu conţine persoanele cele mai ocupate şi pe cele mai puţin apte de a consemna propriile remarci şi sugestii pe cale scrisă sau orală), calitatea informaţiei colectate scade cu timpul şi pe măsură ce utilizatorul care ţine acest jurnal se plictiseşte de această sarcină.

Anchetele de opinie

Indiferent de natura lor, prin chestionar sau prin interviu personal sau de grup – "focus group"–, ancheta de opinie rămâne metoda cea mai utilizată pentru determinarea utilizatorilor, a comportamentului şi nevoilor acestora. Aceasta deoarece precizează:

– dimensiunile/acoperirea subiectului analizat (locală, regională, internaţională);
– mărimea (numărul) şi reprezentativitatea celor chestionaţi;
– calitatea celor care răspund: utilizatori reali, potenţiali, presupuşi etc.

Toate aceste valenţe ale anchetei duc la obţinerea unei viziuni mai realiste a unei situaţii.

Un tip particular de anchetă prin chestionar, metoda Delphi, constă în interogarea, într-o manieră repetitivă, a unui grup de utilizatori (experţi) privind un organism de informare. Prelucrarea datelor culese prin această metodă vizează atingerea unui consens de opinii şi, din această cauză, se trimit celor care fac obiectul anchetei rezultatele primului tur însoţite de un chestionar similar primului. Această metodă este din ce în ce mai utilizată pentru detectarea nevoilor de formare/instruire în utilizarea tehnologiilor informaţiei.

Dezavantajul anchetelor de opinie constă în relativitatea bilanţurilor (rezultatelor) în funcţie de un anumit moment şi anume cel în care a fost înregistrat răspunsul. De asemenea, gradul de răspuns la anchete, în special în cazul chestionarelor, este uneori atât de redus, încât exploatarea rezultatelor este problematică.

În ciuda inconvenienţelor pe care le prezintă anchetele de opinie, analiza răspunsurilor permite nu numai ajustarea serviciilor de informare la comportamentele şi atitudinile de moment ale utilizatorilor, ci şi prezentarea de scenarii, viitoare situaţii posibile, cu indicarea, în anumite cazuri, a căilor şi mijloacelor proprii pentru remedierea situaţiei actuale.

Analiza citărilor

Analiza citărilor constituie una dintre metodele utilizate nu numai pentru măsurarea performanţelor domeniilor ştiinţifice, dar şi pentru evaluarea sistemelor de informare şi detectarea caracteristicilor specifice utilizatorilor de informaţii, grupuri sau indivizi, a comportamentului şi nevoilor acestora.

Această metodă se bazează pe o tradiţie ştiinţifică şi anume că fiecare autor care realizează o lucrare sau un articol ştiinţific se referă la lucrările mai vechi. Aceste citări constituie urma vizibilă a legăturilor existente între membrii comunităţii ştiinţifice şi ele facilitează detectarea canalelor de comunicaţie între cercetători (aşa-numitele "colegii invizibile") şi între lucrări (ce este împrumutat şi care este contribuţia originală), ceea ce, în consecinţă, înseamnă facilitarea cercetării documentare.

Este suficient să avem referinţa unui singur articol sau numele unui singur autor pentru a aduna informaţiile privind un anumit subiect. Analiza citărilor permite definirea caracteristicilor surselor de informare utilizate de către cercetători (tipul, limba, originea geografică, vechimea etc.), precum şi determinarea cărţilor, periodicelor sau a oricărui document care este o autoritate într-un domeniu al cunoaşterii.

Aceste date sunt din ce în ce mai utilizate ca indicatori ai nevoilor şi comportamentului utilizatorilor şi ai performanţelor unui sistem de informare, şi anume prin compararea listelor de documente citate de utilizatori cu cele realmente disponibile în respectivul sistem. Ca urmare, se poate defini ponderea nevoilor cu adevărat satisfăcute de diferite organisme de informare.

Cu alte cuvinte, se poate măsura gradul de satisfacţie asigurat de un anumit organism şi efortul pe care acesta urmează să-l desfăşoare pentru a acoperi nevoile utilizatorilor proprii.

Documentele cele mai citate de utilizatorii unui sistem de informare constituie "nucleul" de care trebuie să dispună acest sistem și indică prioritățile pe care trebuie să le aibă politica de achiziție. Ele pot, de asemenea, să pună în relief tendințele viitoare ale nevoilor utilizatorilor.

Totuși, pentru a putea utiliza citările ca indicatori ai comportamentului și nevoilor prezente și viitoare ale utilizatorului, este necesar :

– să existe un instrument de bază – bibliografiile, indexurile de citări, cataloagele – și, în special, tehnologia adecvată;

– să se cunoască normele și practicile citării: pe cine cităm ? cum citățm ? de ce citățm ? când citățm ?

În general, se cunosc destul de puține lucruri privind normele și comportamentul în privința practicii citărilor.

Pentru a cita un document, se presupune că autorul l-a avut în mână și că l-a citit parțial sau în totalitate – ceea ce nu este întotdeauna cazul. Mai multe studii au demonstrat că erorile strecurate în descrierea bibliografică a unui articol și care au fost repetate de autorii care citează acest articol se ridică la un procent de 23-30%.

Situația este agravată de faptul că modul în care autorii își stabilesc bibliografiile și declară documentele utilizate nu este foarte precis: nu se cunoaște ponderea și aportul documentelor citate individual. Este evident că printre acestea, unele au influențat mai mult decât altele, chiar dacă au fost citate și prezentate în același mod.

Și, în sfârșit, evaluarea comportamentelor și nevoilor prin intermediul citărilor nu poate acoperi decât anumite categorii de utilizatori, și anume acelea care citează, adică cercetătorii sau persoanele asimilate acestora.

Concluzii

Există un evantai larg de metode de abordare a utilizatorilor de informații și documente, inegale în detectarea comportării și nevoilor acestora. Dezvoltate în cadrul diferitelor discipline care aparțin în majoritate științelor sociale, aceste metode se caracterizează prin aceleași limite, și anume nici una dintre ele nu este exactă și exhaustivă.

Alegerea între una și alta, sau combinarea a două sau mai multe dintre aceste metode depind, în principal, de trei factori:

– stabilirea cadrului în care se face analiza;

– definirea populației studiate și a obiectivelor amintite;

– precizarea mijloacelor materiale, umane și intelectuale necesare.

Alte două caracteristici pot influența mult această alegere și anume contextul în care evoluează utilizatorul și tehnologiile informației.

Este evident că unele dintre metodele evocate nu au nici o valoare într-o societate de analfabeți. După cum și tehnologiile de vârf au modificat modul de a observa și pătrunde comportamentul și atitudinile utilizatorilor. Tehnologiile din ziua de astăzi, care presupun baze de date numerice, alfanumerice și text, care permit accesul la textul integral și la telecopia acestuia ridică noi probleme de adaptare, de inițiativă și de stăpânire a modului de lucru, ceea ce va duce, probabil, în viitorul nu foarte îndepărtat, la noi metode de investigare pentru aflarea nevoilor și comportamentului utilizatorilor.

Bibliografie

1. Federation des ingenieurs. Approche méthodologique pour identifier les besoins en information des ingenieurs. Paris, Unesco, 1984
2. ATHERTON, P., Manuel pour les systèmes et services d'information, Paris, Unesco, 1977
3. VAN SLYPE, G., Conception et gestion des systèmes documentaires, Paris, Éditions d'Organisation, 1977
4. BONZI, S. și SANDER, H.W., Scientometrics, nr. 21, 1991, p. 245

BIOTEHNOLOGIE

Legăturile multiple ale carbonului. VI

Formarea legăturilor multiple ale carbonului constituie nu atât un scop în sine, cât mai curând un mijloc prin care se realizează amplificarea până la nivelurile necesare ale reactivității compușilor binari (C, H). Intervenția în acest proces a unuia dintre cele mai electronegative elemente, oxigenul (de fapt al doilea după fluor) dovedește în mod concomitent atât stabilitatea metabolică a legăturii simple carbon-carbon, cât și necesitatea stringentă de a induce compușilor binari (C, H) un anumit drum de transformări chimice. Asocierea oxigenului la aceste procese este atât de strânsă încât, pe calea proceselor de eliminare, procesele oxidative își stabilesc o echivalență a intensității lor cu gradul de multiplicitate a legăturilor dintre atomii de carbon. În acest sens o grupare alcoolică echivalează cu o legătură dublă, alcoolii putând fi considerați compuși kriptoalchenici, în timp ce compușii carbonilici pot fi considerați kriptoalchinici. Asupra acestor lucruri am insistat deja suficient [1] și în cele ce urmează ne vom permite, pentru început, să facem prezentarea sintezei unui grup de compuși fenilalchilici polinesaturați interesanți atât ca mecanism de sinteză, cât și ca structură, având în vedere faptul că unii dintre ei sunt adevărate fosile biochimice din a căror structuri este posibilă atât reconstituirea unor căi metabolice, cât și evoluția acestor căi în decursul evoluției filogenetice a unor biosisteme. O serie de asemenea compuși face obiectul prezentării din figura 1. Compușii din figura 1 sunt în oridinea prezentării lor, următorii: (I)-capilină; (II)-vechea agropirenă și (III)-capilenă sau agropirenă (toți trei prezenți în Artemisia capillaris, iar ultimii doi și în Agropyrum repens); (IV)-capilarină (din Artemisia capillaris și dracunculus și din Chrysanthemum frutescens) și (V)-frutesceina, (VI)-acetat de frutesceinol, (VII)-frutescinonă, (VIII)-demetil-frutesceină (IX)-acetat de demetil-frutescinol și (X)-1-butil-amida acidului metilen-penta dienic (toate din Chrysanthemum frutescens). Ceea ce este deosebit de important din punct de vedere taxonomic este nu atât faptul că toți compușii provin din taxoni aparținând familiei Composeaelor, ci faptul că unul dintre acești compuși, compusul (IV) face legătura dintre cele două grupuri de compuși, adică (I), (II), (III) și (IV) produși de Artemisia capillaris și (IV), (V), (VI), (VII), (VIII), (IX) și (X) produși de Chrysanthemum frutescens. În ceea ce privește compușii primului grup aceștia provin dintr-o sinteză centripetă care însă ar putea decurge după următoarea variantă. Această variantă în deplin acord cu structura compusului (I), ar fi formarea scheletului prin condensarea a 6 unități CH_3-CO-S-CoA urmată de două eliminări de apă cu formarea a două legătrui triple directe (LT_D) și menținerea ca atare a grupei CO lângă nucleul aromatic format printr-un proces ciclizant în urma căruia se elimină un mol de CoA-SH. Existența compusului (II) ar fi inscriptibilă în procesul Lynen al reducerii grupei CO la CH_2 și ar presupune, în mod logic, și existența între compușii (I) și (II) a compusului corespunzător hidroxilat. Evident, prezența legăturilor triple complică desfășurarea clasică a procesului Lynen. Conform opiniei noastre între compușii (II) și (III) există o relație de tip genetic în sensul că molecula compusului (III) ar fi rezultatul unui proces de reducere a moleculei compusului (II), fie așa cum am arătat în figura 1, fie în altă manieră (adică avem în vedere ca cei doi compuși să fie de origine carbonilică și respectiv alcoolică). În fine, în privința sintezei acestor compuși se poate afirma că este o SCP în care însă este păstrată în catenă o nesaturare apreciabilă (nu însă cea mai mare cu putință deoarece tocmai împotriva realizării sale sunt separate prin două legături triple o grupă CO și o grupă -CH_2- care ar putea forma și o a treia legătură triplă). Rațiunea acestei separații este greu de identificat în structura prezentată de compusul (II) sau (III) însă ar putea fi întrevăzută din structura compusului (I) dacă am presupune migrarea celor două legături triple la începutul catenei laterale. Într-o asemenea situație formarea celei de a treia legături triple ar fi posibilă. Un asemenea proces ar fi perfect inscriptibil în biochimia specifică acestei familii (Composeae). În orice caz procesul global de sinteză este unul de SCP dar nu de tipul licheno-salicilic. Din acest punct de vedere apare însă cu atât mai interesantă formarea compusului (IV) în același taxon (Artemisia capillaris). Partea interesantă constă o dată din existența structurii lactonice realizate pe seama unei grupe -OH cetoenolice, fapt care trimite la formarea unei legături triple (prin deshidratarea unei grupe CO) în vecinătatea structurii fenilice (de care se și leagă de altfel). Nu mai puțin interesantă rămâne și legătura triplă separatoare a grupelor -CH_2- și -CH_3. În fine, dar nu în ultimul rând, deosebită apare și poziția atomului de oxigen în catena alchilică. O asemenea poziție nu concordă însă decât cu un proces de tipul SCP licheno-coniferilică. Dacă se va considera procesul saponificării legăturii esterice prin care se

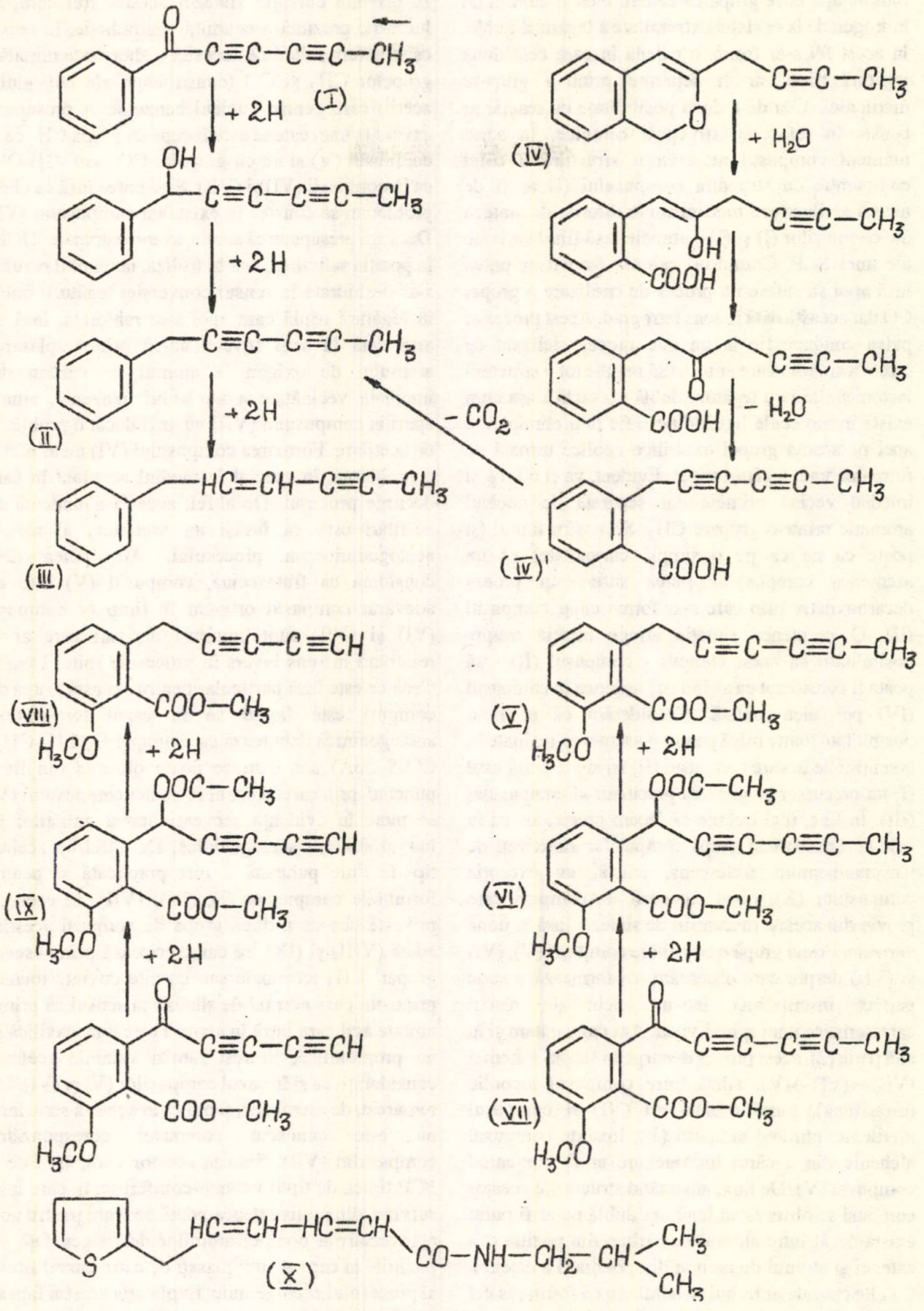


Fig. 1.

realizează structura lactonică vor apărea două posibilități de reacție. Prima ar fi eliminarea unui mol de apă între gruparea cetoenolică și atomul de hidrogen de la cealaltă extremitate a legăturii duble. În acest fel s-ar forma o catenă în care cele două legături triple ar fi separate printr-o grupare metilenică. Cea de a doua posibilitate de reacție ar consta în refacerea structurii cetonice. În acest moment compusul ar avea o structură a cărei comparație cu structura compusului (I) ar fi de natură să ilustreze mecanismele diferite de sinteză ale compușilor (I) și (IV) ambele însă fiind variante ale unei SCP. Compusul cetonic format ar putea însă apoi să sufere un proces de enolizare a grupei CO dar această dată în sens retrograd. Acest proces ar putea conduce fie la un nou proces ciclizant de esterificare (din care ar urma să rezulte tot o structură lactonică, însă cu legătură dublă exociclică așa cum există în molecula ligustidinei), fie la o eliminare a apei pe seama grupei oxidrilice enolice urmată de formarea unei legături triple. Evident, va fi o LT_R și imediat vecină primeia dar separată de nucleul aromatic printr-o grupare CH_2. Să notăm faptul (și poate că nu ca pe o simplă curiozitate) că un asemenea compus ar putea suferi un proces decarboxilativ prin care s-ar forma chiar compusul (II). O asemenea situație atrage atenția asupra posibilității ca acest compus - compusul (II) - să poată fi considerat ca avându-și originea în compusul (IV) pe calea arătată. Considerăm că ar fi o posibilitate foarte mică pentru o asemenea realitate în condițiunile în care compusul (II) își are în compusul (I) un precursor și apare ca precursor al compusului (III). În fine, mai trebuie să facem precizarea că în cele ce urmează în grupa compușilor sintetizați de Chrysanthemum frutescens, există, cu excepția compusului (X), două categorii de compuși care provin din același mecanism de sinteză, însă în două variante. Prima grupă o constituie compușii (V), (VI) și (VII) despre care observăm, că formează o serie perfect inscriptibilă într-un ciclu de reacții caracteristice unei spire Lynen. Așa cum arătam și în altă parte [2], acest proces decurge în sensul schemei (VII)→(VI)→(V), adică între compusul alcoolic (esterificat), purtând numărul (VI) și compusul metilenic, purtând numărul (V), lipsește compusul alchenic din a cărui hidrogenare ar fi provenind compusul (V). De fapt, analizând structurile acestor compuși se observă că legătura dublă nu ar fi putut exista decât între atomul de carbon din poziția α a catenei și atomul de carbon din poziția β a catenei. Cu alte cuvinte ar trebui să admitem că formarea cel puțin a celei de a doua legături triple (cea vecină grupelor $-CH_2-$, -CH-CH-, -CO-) se produce numai după ce a avut loc un ciclu complet de transformări caracteristice spirei Lynen, dacă vom admite că un asemenea ciclu de reacții ar fi avut loc într-adevăr. În privința cursului sintezei acestor trei compuși lucrurile prezintă o anumită contradicție, în sensul că structura salicilică necesită o alternanță inițială a grupelor CH_2 și CO (constituente ale radicalului acetil) care pentru nucleul benzenic ar presupune existența unei catene care începe cu grupa CH_2 ca în compusul (V) și nu cu grupele -CO- sau -CH-OH- ca în compușii (VI) și (VII). S-ar putea însă ca cheia problemei să constea în existența compusului (VI). Dacă am presupune că acesta, având o grupare $-OCH_3$ în poziția salicilică, s-ar hidroliza, iar enolul rezultat s-ar deshidrata în sensul conversiei legăturii duble în legătură triplă care apoi s-ar rehidrata, însă de astă dată în sens invers, adică prin amplasarea atomului de oxigen la atomul de carbon din imediata vecinătate a nucleului benzenic, atunci apariția compusului (VII) nu ar fi decât o problemă de acetilare. Formarea compusului (VI) nu ar mai fi o problemă, în special în mediul acetilant în care decurge procesul. De altfel, această abundență de acetilări este ea însăși un argument al naturii acetogeninice a procesului. Am putea deci considera că frutesceina, compusul (V) este cu adevărat compusul originar în timp ce compușii (VI) și (VII) sunt compuși derivați care ar fi reintrând în sens invers în procesele spirei Lynen. Ceea ce este însă particular pentru această grupă de compuși este faptul că în cazul lor sinteza acetogeninică debutează cu o unitate $C_3(CH_3-CH_2-CO-S-CoA)$ așa cum se poate observa din linia punctată prin care în cazul formulei compusului (V) se pune în evidență secvențialitatea unităților în lungul sintezei acetogeninice. De altfel un același tip de linie punctată a fost practicată și pentru formulele compușilor (I), (IV), (VII). În ceea ce privește cea de a doua grupă de compuși aceștia, adică (VIII) și (IX), se caracterizează prin absența grupei $-CH_3$ terminale sau cu alte cuvinte tocmai printr-un curs normal de sinteză în sensul că prima unitate acil care intră în sinteză este una acetilică și nu propionilică; în rest rămân valabile aceleași considerații ca și în cazul compușilor (V) și (VI). De remarcat, de asemenea, fapul că în această serie încă nu este cunoscut compusul corespunzător compusului (VII). Sinteza acestor compuși este o SCP tipică de tipul licheno-coniferilic, în care însă survine, din motive deocamdată obscure pentru noi, o inversare a poziției atomilor de oxigen față de pozițiile în care ei sunt plasați de către cursul firesc al procesului acetogeninic. Explicația acestui fapt ar trebui căutată în proprietățile și funcțiunile compușilor de inversiune, i.e. (VI), (VII) și (IX), care, așa cum se observă aparțin nu uneia ci la două

linii de sinteză (care decurg, în principiu, după același mecanism). În fine, însă nu în ultimul rând, apare problema formării compusului (X). De fapt este vorba despre problema formării acidului alchil tiofenic a cărui amidă izobutilică este compusul (X). Formarea acestui compus decurge printr-un mecanism de sinteză de tip SCF în care însă legăturile triple (cele două) sunt parțial hidrogenate devenind legături duble. Ca și în cazul celorlalți compuși nucleul este legat indirect de sistemul legăturilor multiple, prin intermediul unei grupări metilen. Compusul inițial a fost unul poliinic de forma $HC{\equiv}C{-}HC{=}C(SH){-}CH_2{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}COOH$ care s-a izomerizat prin autoadiție, formând structura tiofenică după care a urmat hidrogenarea celor două legături triple care în acest fel s-au transformat în două legături duble. Cazul rămâne deosebit de interesant prin aceea că în cadrul metabolismului aceluiași taxon găsim două scheme sintetice total diferite (SCP și SCF) ceea ce constituie o situație foarte interesantă și cu urmări fructuoase din punct de vedere al biochimiei evolutive. Pentru taxonul în discuție rămâne foarte interesantă o trăsătură structurală comună a acestor compuși atât de diferiți: existența grupei CH_2 care leagă structurile ciclice aromatice (indiferent de natura lor) de structurile alchilice polinesaturate, toate având însă aceeași origine acetogeninică. Am putea spune că există o serie a acestor compuși: (II) / (IV)' / (V) / (VII) și (X). Primii patru termeni formează chiar o serie benzenică în care există un sens al îmbogățirii în oxigen. Ultimul termen este remarcabil prin aceea că atomul de S se substituie unei grupe acetil, ca și prin faptul că, dacă ar avea loc o migrare a grupei $-CH_2-$ în vecinătatea grupei CO (și deci totodată și o migrare a structurii dienice în poziția α a nucleului tiofenic), acest compus ar putea fi considerat unul kripto alchinic. Consecința acestui fapt va putea fi evaluată în mod corespunzător abia când vom discuta structura compușilor polinesaturați în care catenele încep sau se termină cu o secvență acetilen-butandienică. Asupra acestei chestiuni vom încerca să facem câteva precizări folosindu-ne de exemplele din figura 2 și figura 3. Pentru început vom examina situațiile prezentate în figura 2. Compușii prezentați în figura 2 sunt următorii: (IX) și (XII), din Coreopsis sp.; (XIII), (XV) și (XV), din Coreopsis saxicola, grandiflorus și lanceolata; (XVI) și (XVII), din Coreopsis sp.; (XVIII) și (XIX) din Bidens ferulaefolia și (XX) (din Achilea ptarmica). Din examinarea structurii compușilor prezentați se poate observa faptul că aceștia sunt în mod predominant compuși binari cu excepția compușilor (XIV) și (XIX) care sunt compuși cu adevărat ternari spre deosebire de compușii (XII) și (XV) care deși conțin și un al treilea element (oxigen) sunt de fapt compuși pseudoternari întrucât așa cum se poate observa din procesele prezentate cei doi compuși reprezintă, din punct de vedere metabolic, o stare tranzitorie și nu una finală. Importanța excepțională a celor doi compuși este aceea că ei sunt de fapt compuși doveditori de mecanism, datorită lor putându-se afirma că toți compușii prezentați în figura 2 fiind rezultatul unui tip de sinteză care în altă parte l-am definit drept SCF. Dacă se va ține cont de faptul că toți acești compuși sunt produși de către taxonii unei familii aflate într-o poziție superioară din punct de vedere evolutiv, acest fapt nu are motive de a fi surprinzător, deoarece așa cum am mai arătat, acest tip de sinteză (SCF) este cel superior, el permițând realizarea prin intermediul aceluiași mecanism a mai multor compuși (de fapt este vorba despre termenii omologi). În acest sens considerăm compusul (XI) ca fiind omologul superior al compusului (XIII) asupra căruia are ascendentul structural al unui plus de două unități C_2 (i.e.acetil). Așa cum am afirmat în mod implicit mai sus există o relație genetică în cadrul a două perechi de compuși în sensul (XII)→(XIII) și (XV)→(XVI). Această relație se traduce prin posibilitatea trecerii compușilor esterici în hidrocarburile corespunzătoare prin saponificare și decarboxilare. De fapt considerarea, în general, a acestui tip de sinteză Lynen a acizilor grași ne conduce la observația că acești derivați alchil benzenici polinesaturați sunt un fel de acizi grași ceva mai deosebiți, în a căror structură (în afara marii nesaturări, care oricum poate fi remediată prin hidrogenare) există un element foarte interesant: înlocuirea grupei $-CH_3$ inițială cu o grupă $-C_6H_5$. Cu alte cuvinte, în locul grupei cu cel mai pronunțat efect respingător de electroni apare o grupă cu un efect atrăgător de electroni foarte pronunțat (de fapt cel mai pronunțat care se poate obține în mod curent dintr-o structură binară). Dacă acest amănunt va fi coroborat cu vecinătatea imediată a sistemului polinesaturat cu nucleul benzenic, va apare încă una din trăsăturile foarte caracteristice ale acestor acizi grași speciali. În ceea ce ne privește considerăm că formarea structurilor esterice este un accident (unul fericit care ne permite refacerea acestei căi metabolice) prin care gruparea $-CH_3$ exercită un efect interdictiv asupra reacției decarboxilative. Totuși în cele ce urmează vom socoti compușii de tipul (XII) / (XIII) ca fiind echivalenți. În această ordine de idei (deci considerând compușii esterici cu echivalenții derivaților lor decarboxilați) redăm în figura 2 seria (XV)-(XVI)-(XVII) în care se constată reducerea progresivă a LT la LD. Ceea ce este interesant în această serie de compuși este faptul că reducerea

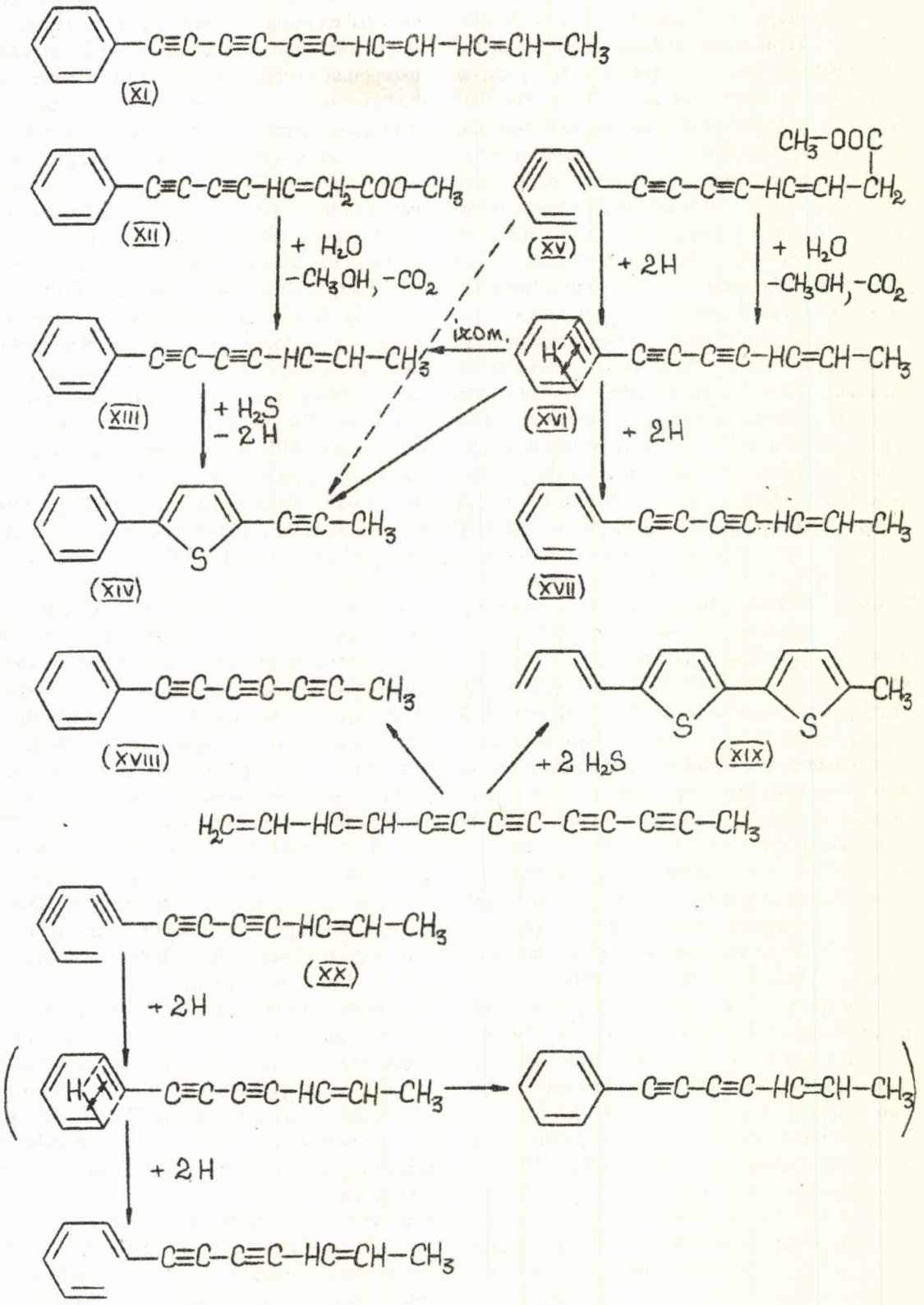

(XI)
(XII)
(XV)
(XIII)
(XVI)
(XIV)
(XVII)
(XVIII)
(XIX)
(XX)
+ H2O
-CH3OH, -CO2
+ 2H
+ H2S
- 2H
isom.
+ 2 H2S

Fig. 2.

progresează în sens centripet (adică de la extremitatea catenei spre interiorul ei) și continuu (adică procesul de reducere se produce din aproape în aproape, în mod succesiv, fără a fi sărită nici o legătură). Astfel compusul (XV) începe cu o LD urmată de patru LT. Prin hidrogenarea sa apare compusul (XVI) care începe cu două LD urmate de trei LT în timp ce compusul (XVII) provenit din hidrogenarea compusului (XVI) începe cu trei LD urmate de două LT. Ceea ce este însă deosebit de important în cadrul acestei serii este formarea compusului (XVI) care împreună cu deja pomenitul compus (XIII) (ambii prezenți într-un același grup de trei taxoni - Coreopsis saxicolla, grandiflorus și lanceolata -) ar fi de natură să ilustreze un al doilea mecanism de formare a structurii benzenice. Un asemenea mecanism ciclizant ar fi un proces de izomerizare care ar consta dintr-o autoadiție la cea de a treia legătură multiplă a catenei (LT). Importanța unui asemenea mecanism constă în faptul că plasează formarea structurii benzenice în cadrul strict al metabolismului binar. Este foarte posibil ca acest mecanism să fie unul mai evoluat, pentru moment unul dintre argumente fiind păstrarea lui în cadrul unei familii evoluate (Composeae). Este de asemenea foarte probabilă și formarea compusului (XIV) tot pe această cale din compușii (XV) și (XVI). Compusul (XV) ar avea de suferit o migrare a legăturii duble în poziția 3-4 urmată de ciclizare, adiția H_2S (cu grupă -SH în poziția 10) și închiderea ciclului tiofenic prin autoadiție (la legătura triplă 7-8) urmată de procesul decarboxilativ deja amintit. În privința compusului (XVI) începutul va fi tot formarea structurii benzenice, după care vor urma dehidrogenarea ultimei LD, adiția H_2S la penultima și ciclizarea prin autoadiție la prima LT. Este foarte interesant faptul că în cadrul metabolismului binar se găsesc precursori comuni ai unor compuși binari cum ar fi alchil benzenii polinesaturați dar ai unor compuși ternari cum ar fi cei tiofenici. Un alt exemplu în acest sens îl constituie perechea de compuși (XVIII)-(XIX) ambii prezenți în același taxon, Bidens ferulaefolia (tot din familia Composeae). Așa cum se poate observa compusul (XVIII) prin adiția unui mol de H_2S poate să se transforme în compusul (XIV) așa cum se întâmplă în cazul celor trei Coreopsis (saxicola, grandiflora și lanceolata) dar cum nu se întâmplă în cazul Bidens ferulaefolia când pe același schelet formarea structurii benzenice este refuzată în favoarea formării a două nuclee tiofenice. În fapt este foarte posibil ca formarea ambilor compuși să pornească de la același intermediar (prezentat în paranteză). Adiția a doi moli de H_2S va epuiza toate cele patru LT, făcând imposibilă formarea nucleului benzenic, în timp ce formarea nucleului benzenic nu ar mai permite formarea decât a unui nucleu tiofenic proces pe care taxonul probabil că îl refuză ca nefiindu-i caracteristic (așa cum el este pentru Coreopsis). În fine un argument indirect în sprijinul ipotezei formării structurilor benzenice pornindu-se de la structuri vinil-acetilenice (sau acetilenvinilice) este reprezentată de seria compușilor care începe cu compusul (XX) (sintetizat de Achilea ptarmica). Acesta ar putea suferi două dehidrogenări succesive întocmai ca în seria: (XV)-2H→(XVI)-2H→ (XVII). Cu toate că există compusul (XX) în Achilea ptarmica și cu toate că există și compusul (XVII), compusul intermediar (reprezentat în paranteză) lipsind, pe cale de consecință ar urma ca în Achlea ptarmica să nu existe nici compusul benzenic. Ceea ce se și constată în realitate. Revenind, din această perspectivă, la structura compusului (X) se va observa faptul că migrarea structurii dienice în poziția α a nucleului tiofenic ar antrena vecinătatea grupelor CH_2 și CO, ceea ce ar putea conduce la formarea unei LT_R prin a cărei condensare cu sistemul dienic s-ar forma un nucleu benzenic în poziția α a nucleului tiofenic, cam la fel ca în compusul (XVIII). Evident că în această situație ar mai fi de discutat dacă structura izobutilaminică s-ar menține sau ar fi eliminată. O altă situație de acest gen, însă de astă dată făcând parte dintr-un metabolism ternar ceva mai comun (C, H, O) este descrisă în figura 3. În figura 3 sunt prezentați compușii (XXI), (XXII), (XXIII) și (XXIV), toți sintetizați, și deci găsiți în Carlina acaulis. După cum se poate observa cu multă ușurință compușii prezentați se găsesc într-o relație genetică foarte strânsă. Compusul (XXII) rezultă din compusul (XXI) printr-un proces de hidrogenare inscriptibil în regula hidrogenării centripete a legăturii triple (adică din spre extremitate spre interiorul catenei). La rândul său compusul (XXIII) provine din compusul (XXII) printr-un proces de saponificare urmat de unul decarboxilativ. În fine cei doi compuși (XXII) și (XXIII), așa cum se prezintă ei, pot face obiectul unui proces de omogenizare ciclizantă (prin auto adiția deja menționată în zona dienoacetilenică marginală a sistemului polinesaturat). Acest fapt sugerează posibilitatea ca acești compuși să fie într-un anumit fel precursorii compusului (XXIV). Ideea formării mai întâi a structurii benzenice (fără însă a se fi ridicat și problema mecanismului prin care) este admisă și de alți cercetători [3], așa cum se observă din suita de procese (XXIX)→( )→(XXX)→(XXXI)→ (XXXII), în care se prezintă un mecanism al formării ciclului furanic. În ceea ce ne privește am considerat compusul (XXI), echivalent ca nivel de oxidare cu derivatul (XXIX), ca fiind cel mai probabil

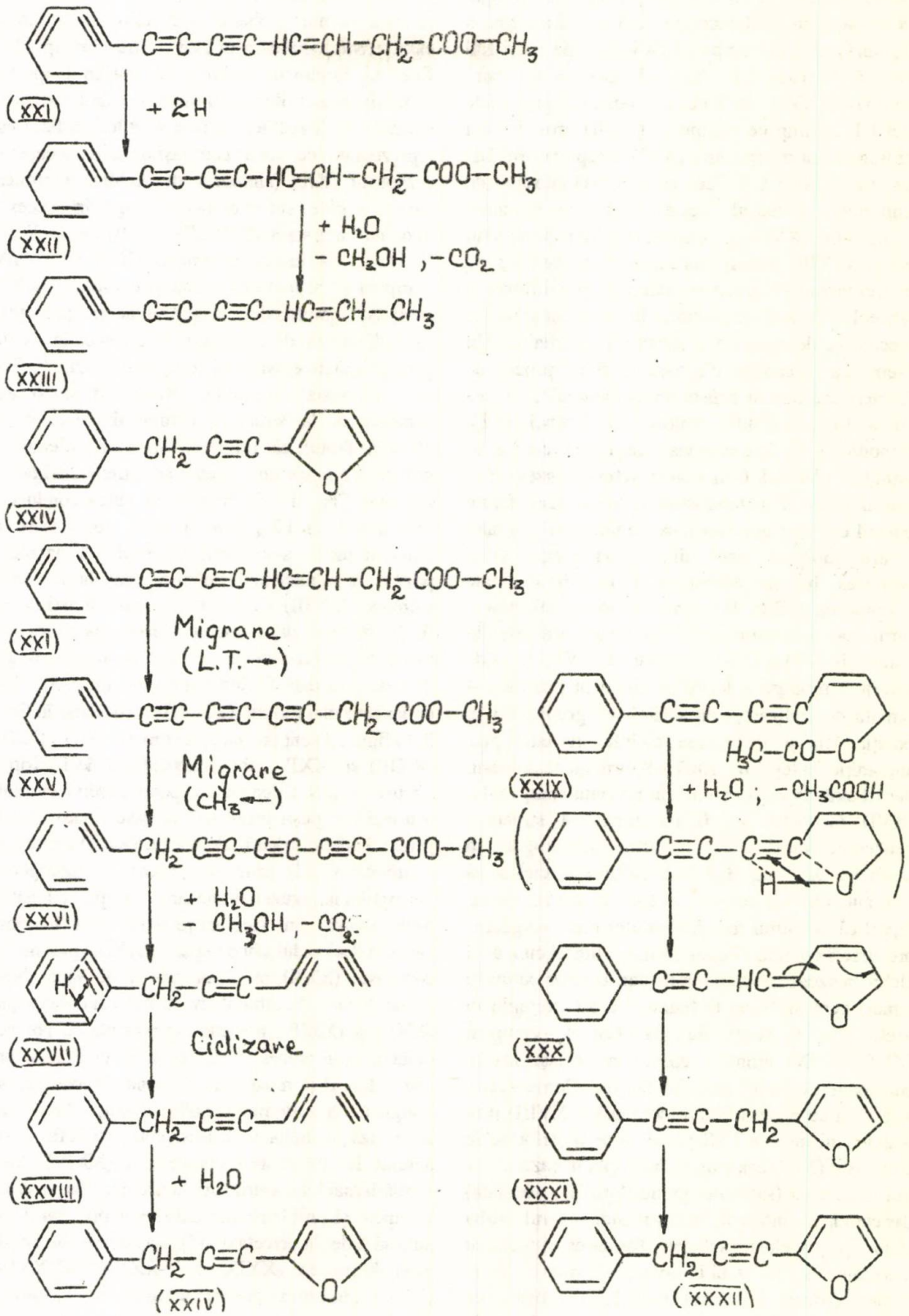

(XXI)
+ 2H
(XXII)
+ H2O
- CH3OH , -CO2
(XXIII)
(XXIV)
(XXI)
Migrare
(L.T.→)
(XXV)
Migrare
(CH3←)
(XXVI)
+ H2O
- CH3OH , -CO2
(XXVII)
Ciclizare
(XXVIII)
+ H2O
(XXIV)
(XXIX)
+ H2O ; - CH3COOH
(XXX)
(XXXI)
(XXXII)

Fig. 3.

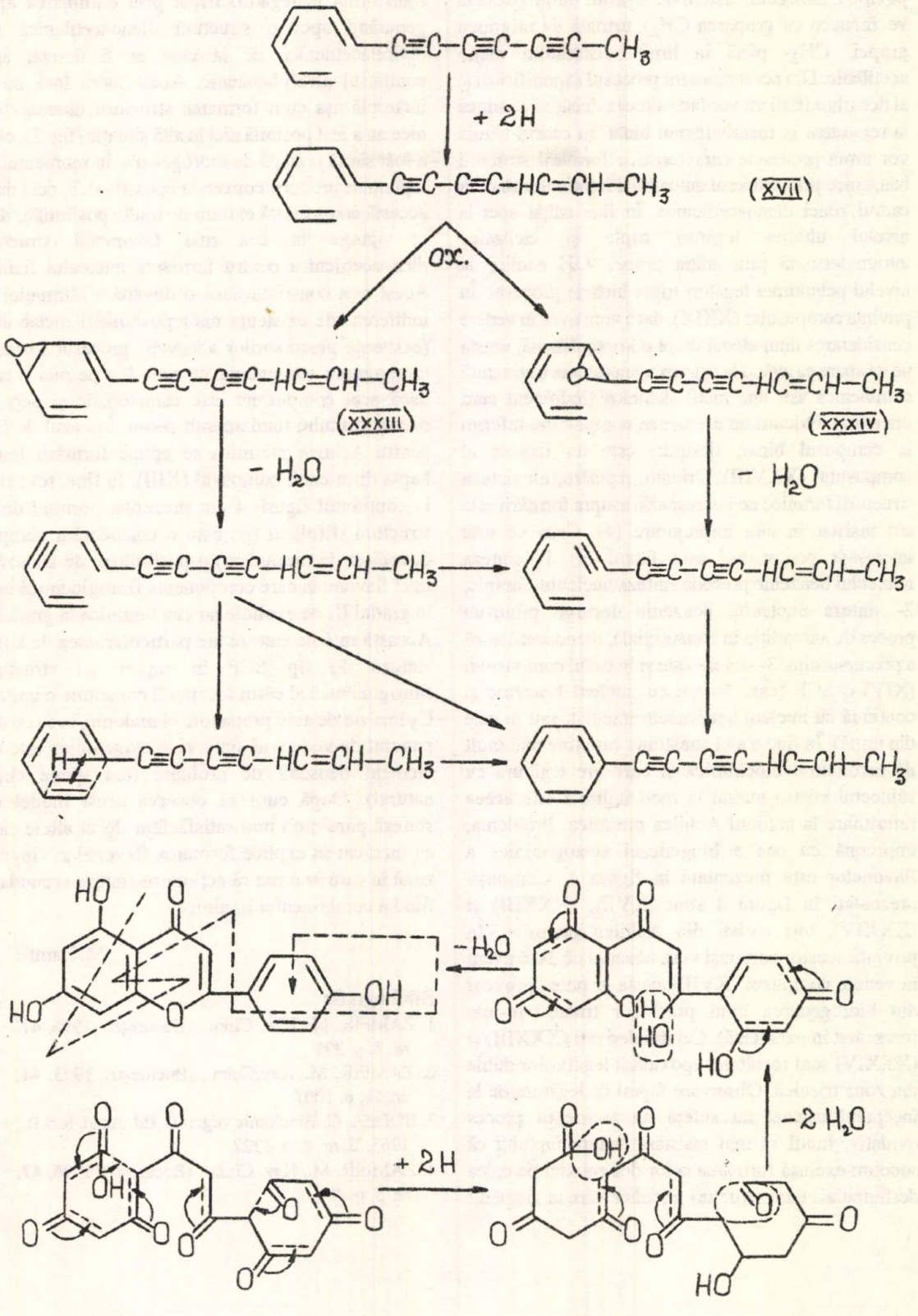


Fig. 4.

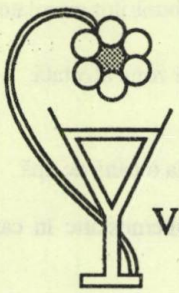
precursor al compusului (XXIV). În acest sens schema propusă de noi prevede o migrare cu o poziție a întregului sistem de legături duble (până la vecinătatea cu gruparea CH_2), urmată de migrarea grupei $-CH_2-$ până la limita sistemului dieno acetilenic. Din acest moment procesul saponificării și al decarboxilării nu vor face altceva decât să conducă la reintrarea în metabolismul binar, în cadrul căruia vor urma procesele caracteristice formării strucurii benzenice prin procesul autoadiției intramoleculare în cadrul zonei dienoacetilenice. În fine adiția apei la nivelul ultimei legături triple și ciclizarea intramoleculară prin adiția grupei -OH enolice la nivelul penultimei legături triple încheie procesul. În privința compusului (XXIX), dacă vom avea în vedere considerarea unui alcool drept o kriptoalchenă, acesta ne va apare ca având la extremitatea catenei o structură cumulenică sau una metil-alchinică (indiferent cum orientată). Oricum un asemenea compus (ne referim la compusul binar, desigur) este un izomer al compusului (XXVIII). Oricum, repetăm, nu sinteza structurii furanice ne interesează, asupra formării sale am insistat în altă împrejurare [4]. Ceea ce este interesant pentru noi este faptul că: 1- sinteza nucleului benzenic precede sinteza nucleului furanic; 2- sinteza nucleului benzenic decurge printr-un proces de autoadiție în zona inițială, dienoacetilenică a precursorului; 3- sinteza este și în cazul compusului (XIV) o SCF (care începe cu nucleul benzenic și continuă cu nucleul heterociclu imediat, sau în cele din urmă). În fine o altă chestiune care ține mai mult de taxonomie biochimică și care are legătură cu subiectul nostru numai în mod indirect este aceea referitoare la taxonul Achilea ptarmica. Problema, împreună cu cea a biogenezei acetogeninice a flavonelor este prezentată în figura 4. Compușii prezentați în figura 4 sunt (XVII), (XXXIII) și (XXXIV), toți izolați din Achilen ptarmica. În privința acestor compuși vom observa că dacă avem în vedere compusul (XVII) acesta ar putea proveni din hidrogenarea unui precursor trieno-tera-inic (prezentat în paranteză). Cei doi derivați (XXXIII) și (XXXIV) sunt rezultatul epoxidării legăturilor duble din zona trienică. Observăm faptul că legătura de la începutul catenei nu suferă un asemenea proces oxidativ. Inutil să mai insistăm asupra faptului că socotim exclusă formarea celor doi epoxizi pe calea deshidratării unor structuri glicolice care ar fi apărut prin oxidarea legăturii duble. Un lucru este însă destul de vizibil. Structurile epoxidice s-ar fi putut transforma în legături triple prin eliminarea apei, generând apoi o structură dienoacetilenică sau divinilacetilenică de la care ar fi derivat apoi compusul alchil-benzenic. Acest lucru însă nu se întâmplă așa cum formarea structurii dienoacetilenice nu a fost posibilă nici în altă situație (fig. 2), când a fost sărită o etapă de hidrogenare. În momentul de față nu se produce conversia epoxid→LT, deși după această etapă există extrem de multe posibilități de a se ajunge la cea mai favorabilă structură dienoacetilenică pentru formarea nucleului fenilic. Acest fapt constituie încă o dovadă a afirmației că indiferent de existența unor posibilități metabolice (existența precursorilor adecvați) procesul formării unui anumit compus nu va avea loc pe nici o cale dacă acel compus nu este caracteristic și necesar metabolismului unui anumit taxon. În cazul de față pentru Achilea ptarmica se opune formării fenil-hepta di-in-enei, compusul (XIII). În fine, revenind la conținutul figurii 4 am prezentat pornind de la structura stifulinei (pe care o considerăm compus doveditor de mecanism) o posibilitate de sinteză a unei flavone în care componenta floroglucinică este în gradul III de evoluție iar cea ligninică în gradul I. Această rută de sinteză are particularitatea de a fi o sinteză de tip SCF în raport cu structura floroglucinică al cărui început îl constituie o unitate C_3 însă nu de acid propanoic ci malonic, ceea ce din punctul de vedere al sintezei acetogeninice este un element deosebit de probaibl (am spune chiar natural). După cum se observă acest model de sinteză pare mult mai satisfăcător decât altele care au încercat să explice formarea flavonelor, singura zonă în care ar urma să acționeze sinteza secundară fiind a componentei ligninice.

M. Zamfir

Bibiliografie

1. ZAMFIR, M., Rev. Chim., (București), 1996, **47**, nr. 8, p. 391
2. ZAMFIR, M., Rev.Chim., (București), 1993, **44**, nr. 11, p. 1007
3. BODEA, C.,Biochimie vegetală, Ed. Acad. R.S.R., 1965, **II**, nr. 8, p. 1327
4. ZAMFIR, M., Rev. Chim., (București), 1996, **47**, nr. 5, p. 489

ÎN ATENȚIA DUMNEAVOASTRĂ



S.C. HOMEOTERAPIE FITOTERAPIE GALENICE S.A.

Str. Intrarea Serelor nr. 2A, sector 4, București
TEL.: 6365904-6363135-3122022
TEL.: 6181434 FAX: 6752808

Vă recomandă noul său produs:

❖ *REDIGEST* ❖

exclusiv natural, conținând armurariu și cuticulă de pipotă, desăvârșit complement alimentar la hrana noastră zilnică, substituent polienzimatic, indicat în:

- **gastrite, duodenite, colite, colicistite;**
- **ulcer gastroduodenal;**
- **tulburări litiazice biliare și renale;**
- **hepatite, ciroze, stări inflamatorii ale ficatului;**
- **alimentații necorespunzătoare;**
- **suferințe și disconfort asociate cu aciditate, acreală sau gust metalic, arsuri, dureri abdominale, balonări, crampe, diaree, constipație, alergii alimentare.**

Tătăneasa (Symphytum officinale)

Tratamente fitoterapeutice

Tătăneasa face parte din grupa plantelor medicinale care au un spectru larg de acțiune, constituind o adevărată binefacere în tratamentele fitoterapeutice.

Datorită principiilor active conținute are, în principal, proprietăți emoliente, expectorante, astringente, hemostatice, calmante, cicatrizante și antiinflamatoare .

Experiențele efectuate pe animale au arătat acțiunea antimitotică pe care o are în oprirea dezvoltării tumorilor.

Formule simple

1 - Bronșite și alte cataruri respiratoriii

- decoct obținut din 1-2 linguriță de rădăcină mărunțită (pulbere) la o cană de apă
- se beau 2-3 căni pe zi.

Ajută la fluidificarea și expectorarea secreției, la calmarea tusei.

2 - Hemoptizii ușoare

- obținerea și utilizarea decoctului, conform pct. 1

Intervine ca factor coagulant. Dacă eficiența nu se probează, se recurge la o asistență medicală de specialitate

3 - Abcese dentare

- decoct obținut din 4-5 linguri de rădăcină mărunțită (pulbere) la o cană de apă.
- se ține în gură câte 5 min, având grijă să se acopere și zona abcesului, după care se elimină.

Operația se face de mai multe ori pe zi sau din oră în oră, în funcție de evoluția zonei tratate.

Asigură un mediu antiseptic, ducând la vindecarea inflamației.

4 - Ulcere varicoase

a) - decoct obținut din 1-2 linguriță de rădăcină bine mărunțită la o cana de apă.
- se beau 2-3 căni pe zi.

b)- decoct obținut din 50 g rădăcină bine mărunțită la 1 l de apă.
- se aplică sub formă de cataplasme pe suprafața plăgilor.

c) - tinctură farmaceutică obținută din rădăcină bine mărunțită
- se badijonează zona ulcerată.

d) - rădăcină bine mărunțită (pulbere) și bine uscată se umectează cu apă clocotită, se adaugă câteva picături de ulei comestibil și se omogenizează.
- amestecul se întinde pe o bucată de pânză care se aplică pe suprafața afectată și se leagă.

Participă ca factor de inhibare a dezvoltării și înmulțirii microbilor, contribuind la descongestionarea zonei și cicatrizarea plăgii. Tratamentul este de lungă durată, în paralel urmărindu-se vindecarea tulburărilor circulatorii.

5 - Varice

- tinctură farmaceutică obținută conform pct. 4, al. c) cu care se badijonează de 2-3 ori pe zi zona afectată.

6 - Hemoroizi

a) - obținerea și utilizarea decoctului în conformitate cu pct. 4, al. a)
b) - băi de șezut în care se toarnă un decoct obținut din 4-5 linguri rădăcină bine mărunțită la o cană de apă.
- se fac 2 băi pe zi, iar seara la culcare se pun comprese.
În ambele cazuri (5 și 6) atenuează durerile având un rol antiinflamator, decongestiv; hemostatic în cazul pierderilor ușoare de sânge.

7 - Gastrită hiperacidă și ulcer gastroduodenal

a) - decoct obținut din 1-2 linguriță de rădăcină bine mărunțită la o cană de apă.
- se beau 2-3 căni pe zi, cu o oră înainte de mesele principale, timp de 1-2 luni.
b) - tinctură farmaceutică obținută din rădăcină bine mărunțită
- se iau 15-20 picături de 3 ori pe zi, între mese.

8 - Enterocolite cronice de fermentație

- decoct obținut din o linguriță de rădăcină bine mărunțită la 200 ml apă rece, care se fierbe 20-30 min
- se beau 2-3 căni pe zi.
Datorită proprietăților hemostatice, calmante și cicatrizante acționează benefic asupra inflamațiilor mucoaselor gastrice și a intestinelor precum și a ulcerațiilor.

9 - Reumatism abarticular

(se are în vedere o grupă de suferințe referitoare la: aponevroze, mușchi, tendoane, teci sinoviale, poliartrită scapulo-femurală, periartrită cocxo-femurală, lumbago, burse, fascii etc.
a) - decoct obținut din 4-5 linguri de rădăcină bine mărunțită la o cană de apă.
- se aplică cataplasme pe locurile dureroase
b) - 100-200 g de rădăcină bine mărunțită în 2-3 l de apă se fierb 20-30 min după care se strecoară și se adaugă în apa de baie care trebuie să aibă minim 37°C.
- se face câte o baie pe zi timp de 12 zile. Se pot relua după o pauză de timp, în funcție de necesitate.
c) - tinctură farmaceutică obținută din rădăcina bine mărunțită
- se frecționează zilnic zonele afectate
d) - obținerea amestecului și utilizarea lui se face conform pct. 4, al. d).

10 - Spondilită anchilozantă

a) - decoct obținut din 1-2 linguriță de rădăcină bine mărunțită la o cană de apă.
- se beau 2-3 căni pe zi.
b) - decoct pentru baie obținut din 60-80 g rădăcină bine mărunțită la 1 l de apă
- cantitatea obținută se toarnă în apa de baie care să aibă minimum 37°C.
Se face o cură de 21 de băi, ce se poate repeta de 3 ori pe an.
În cazurile de mai sus atenuează durerile având un efect descongestiv și antiinflamator.

11 - Entorse, luxații

a) - frunze proaspete bine spălate, se zdrobesc prin rulare cu o sticlă goală.
- se aplică pe locurile afectate, se acoperă cu o pânză și se leagă.
b) - rădăcini crude zdrobite
- se aplică sub formă de cataplasme pe zona dureroasă.
Efecte similare ca în cazurile pct. 9 și 10.

12 - Arsuri

- decoct obținut din 5 linguri rădăcină bine mărunțită la 1 l de apă
- se fac băi locale sau se aplică cataplasme pe suprafața dureroasă

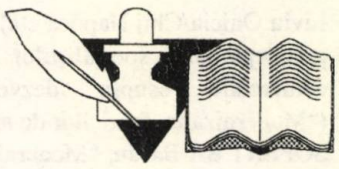
13 - Contuzii, leziuni externe, răniri, hematoame

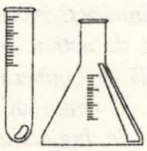
a) - decoct obținut și aplicat corespunzător pct. 12, cu deosebirea utilizării unei căni de apă.
b) - tinctură farmaceutică obținută din rădăcină bine mărunțită
- se aplică comprese pe locul respectiv.
Asigură un mediu antiseptic, descongestiv și cicatrizant.

14 - Fistule care supurează rămase după traumatisme sau operații diverse

- amestecul omogenizat format din rădăcină de tătăneasă, apă și ulei se obține și utilizează în conformitate cu pct. 4, al d).
Reduce durerile și temperatura locală, contribuind direct la darea înapoi a proceselor inflamatorii și cicatrizarea fistulelor.

(continuare în numărul viitor)





Inginerul chimist în societatea contemporană

Iaşi, 4-5 octombrie 1996

Seminarul dedicat profesorului Constantin Calistru cu prilejul celei de-a 80-a aniversare a zilei sale de naştere, şi-a propus identificarea căilor de perfecţionare a formării inginerului chimist contemporan, capabil să transpună în practică obiectivele actuale ale ingineriei chimice:

- conceperea unor noi tehnologii (materiale pentru microelectronică, polimeri, ceramice, compozite, membrane, senzori, catalizatori, biotehnologii);
- perfecţionarea tehnologiilor existente, restructurarea şi retehnologizarea;
- protecţia mediului şi creşterea siguranţei în operarea instalaţiilor.

Seminarul s-a desfăşurat în trei sesiuni tematice incluzând conferinţe, dezbateri şi mese rotunde, structurate astfel:

1. Sesiunea "Formarea inginerului chimist":
   - Formarea iniţială, ingineria chimică academică;
   - Perfecţionarea inginerilor, educaţia continuă;
   - Evoluţia învăţământului de inginerie chimică în România (şcoli);
   - Sisteme şi tendinţe pe plan mondial de formare a inginerilor chimişti;
2. Sesiunea "Cercetarea de inginerie chimică şi dezvoltarea tehnologică":
   - Ingineria chimică: discipline de bază şi noi domenii de aplicare;
   - Cercetare-dezvoltare, cooperarea Universitate-Industrie, restructurare;
   - Programe de cercetare, finanţare, cooperare internaţională;
   - Valorificarea cercetării: publicaţii, proprietate industrială, transfer de tehnologii.
3. Ingineria chimică şi mediul. Impactul social.

Dintre conferinţele prezentate la Sesiunea 1 menţionăm pe cele care au răspuns direct tematicii propuse. Conferinţa "Ingineria chimică academică: structura actuală şi tendinţe: (autori: Ilie Siminiceanu şi Constantin Calistru - Iaşi) a scos în evidenţă complexitatea ingineriei chimice academice actuale, ca ansamblu structurat şi coerent de discipline ce concură la formarea inginerului chimist şi a accentuat faptul că trunchiul/nucleul ingineriei chimice actuale nu se reduce la Operaţiile Unitare bazate pe fenomene de transfer ci include trei discipline deplin conturate: Ingineria proceselor fizice, Ingineria proceselor/reacţiilor chimice şi Ingineria proceselor tehnologice. Această concepţie a fost agreată în urma discuţiilor de către reprezentanţii principalelor şcoli de Inginerie chimică din ţară. O contribuţie importantă la cunoaşterea reciprocă a acestor şcoli au adus conferinţele prezentate de către profesorii Eugen Pincovschi (Şcoala de la Bucureşti)., Aurel Iovi (Timişoara), Oniciu Liviu şi Olea Maria (Cluj-Napoca), Siminiceanu Ilie şi Constantin Calistru (Iaşi). Acestea au scos în evidenţă specificul apariţiei şi dezvoltării Şcolilor de Inginerie Chimică din cele patru centre universitare ale ţării şi necesitatea colaborării, dezvoltarea personalităţii fiecăreia fiind un factor stimulator al progresului în acest domeniu. Aceste tradiţii locale au fost conectate la realităţile europene actuale în cadrul conferinţelor "Sisteme europene de pregătire a inginerilor chimişti" (Ovidiu Munteanu-Bucureşti) şi "Alternative în pregătirea inginerului chimist" (Alexandru Szép-Iaşi). Remarcabile au fost conferinţele unor reprezentanţi ai "beneficiarilor" inginerilor chimişti formaţi/iniţiaţi în Universitate: "Impactul tinerilor ingineri cu mediul profesional în care-şi încep activitatea (Lazăr Mihai, Leonard Badea şi Paul Vasilescu-BIOING SA Bucureşti), "Pregătirea postuniversitară (Leonard Badea şi Nicolae Sdrula-BIOING/IPROCHIM-Bucureşti), "Importanţa şi integrarea inginerului chimist în societatea contemporană" (Violeta Lupu şi Remus Deheleanu-CARBIDFOX/BICAPA-Târnăveni).

În sesiunea 2 au fost prezentate conferinţe privind cercetarea de Inginerie chimică în Universităţi ("Fertilizanţi cu microelemente", Aurel Iovi-Timişoara; "Ingineria electrochimică"-

Liviu Oniciu/Cluj Napoca etc) şi în special privind preocupările specialiştilor din societăţile comerciale asupra dezvoltării tehnologice ("Modernizarea fabricilor de uree", Mihai Neculai-SOFERT SA Bacău, "Modernizarea instalaţiilor de acid fosforic", Gh. Năstase-SOFERT SA Bacău; "Pirometalurgia metalelor neferoase grele", Gh. Dobra-FHOENIX SA Baia Mare; "Utilizarea unor resurse regenerabile la fabricarea etilenei", Grigore Pop-ZECASIN SA Bucureşti etc.). Dezbaterile asupra acestor teme de interes comun au continuat a doua zi în cadrul mesei rotunde.

De la Sesiunea 3, consacrată relaţiei Inginerie chimică – mediu, menţionăm conferinţele: "Managementul riscului chimic" (Acad. Gh. Duca-Universitatea de Stat din Chişinău); "Auditul de mediu în industria chimică" (Matei Macoveanu-Iaşi); "Aspecte tehnologice ale poluării mediului" (Alexandru Szep-Iaşi). La dezbateri s-au confruntat două opinii dominante: aceea că trebuie pregătit un nou specialist care să depolueze instalaţiile poluante şi aceea că inginerul chimist contemporan trebuie să conceapă, în etapa de cercetare-proiectare, procese tehnologice nepoluante. Primul acţionează asupra efectului, al doilea asupra cauzei. Realitatea aşteaptă soluţii concrete urgente din partea ambelor tabere.

Seminarul a fost posibil datorită unui grup entuziast şi eficient de organizatori (colectivul Catedrei TSA de la Iaşi, coordonat de prof. Ilie Siminiceanu) şi a sprijinului financiar decisiv al sponsorilor: AMONIL SA Slobozia, AZOMUREŞ SA Tg. Mureş, FIBREX SA Săvineşti, SOFERT SA Bacău, CARBIDFOX/BICAPA SA Târnăveni, MOLDOPLAST SA Iaşi, VINIA SA Iaşi, ZIMBRU SA Iaşi, PHOENIX SA Baia Mare, ing. Gh. Negreanu, ing. Ion Mamulă. Au participat 125 specialişti din 43 instituţii, majoritatea absolvenţi ai Secţiei TSA de Inginerie chimică anorganică de la Iaşi care au dorit să aducă un omagiu profesorului CONSTANTIN CALISTRU, mentorul acestei şcoli, promotor al Ingineriei chimice moderne în ţara noastră. Deşi profesorul Calistru a ţinut ca acest Seminar să fie unul de lucru şi nu de omagiere (şi i s-a îndeplinit această dorinţă) ne permitem să schiţăm, în final profilul personalităţii sale.

Născut la 5 octombrie 1916 în comuna Grămeşti, judeţul Botoşani. Constantin N. Calistru a urmat liceul la Dorohoi şi a susţinut Bacalaureatul la Cernăuţi în anul 1936. Ca student al secţiei de Chimie Tehnologică a Facultăţii de Ştiinţe de la Universitatea din Iaşi (secţie înfiinţată în 1912) participă, în toamna anului 1937, la greva studenţilor care a contribuit decisiv la înfiinţarea Şcolii Politehnice "Gh. Asachi" din Iaşi (1937) cu două facultăţi: Chimie Industrială şi Electromecanică. În 1940 a obţinut Diploma Nr 1 de inginer chimist al acestei Şcoli. În anul 1948 devine titularul cursului de bază la Secţia de Industrii Anorganice şi apoi şeful catedrei Tehnologia Substanţelor Anorganice (TSA) pe care o conduce până la pensionare, în anul 1982. Continuă activitatea ca profesor consultant. În cei 50 ani de activitate, profesorul Calistru a întemeiat o şcoală de Ingineria Proceselor Chimice Anorganice, cu contribuţii importante în două ramuri moderne ale Ingineriei Chimice: Ingineria Proceselor Chimice şi Ingineria Proceselor Tehnologice. Introduce metoda modelării macrocinetice şi matematice a proceselor chimice pe care o transmite celor peste 2500 absolvenţi ai secţiei, o dezvoltă în cele 19 teze de doctorat conduse, în tratatele, cursurile şi numeroasele articole publicate în ţară şi străinătate.

Fiind autorul primei monografii cu titlul Ingineria Proceselor Chimice (Editura Didactică 1972) şi iniţiatorul Simpozionului Naţional de Ingineria Proceselor Chimice (Piatra Neamţ, 1973) putem afirma că profesorul Calistru este fondatorul acestei noi ramuri a Ingineriei Chimice în ţara noastră.

O altă contribuţie a şcolii create de profesorul Calistru este transformarea disciplinelor tehnologice, în general descriptive, într-o ramură a Ingineriei Chimice moderne: Ingineria Proceselor Tehnologice. Aceasta permite conceperea procesului tehnologic, format din procese fizice, chimice şi mecanice unitare, printr-o succesiune de analize şi sinteze. Analiza pleacă de la procesul chimic fundamental, iar sinteza are la bază optimizarea unei performanţe a procesului tehnologic global. Noua disciplină se dezvoltă rapid sub impulsul teoriei sistemelor şi aportul tehnicii de calcul. Metoda este ilustrată prin exemple din industria anorganică în tratatul "Tehnologia îngrăşămintelor minerale" (3 vol., Bucureşti 1984/85) solicitat de Editura Elsevier şi apreciat cu premiul "N.-Teclu" al Academiei Române în 1986.

Opera scrisă a profesorului Calistru cuprinde peste 500 publicaţii (monografii, tratate, cursuri, articole, brevete). Mai importantă ni se pare însă reacţia în lanţ pe care a iniţiat-o prin vocaţia sa inconfundabilă de dascăl şi conducător ştiinţific. Şcoala sa este perpetuată nu numai de cei 19 foşti doctoranzi ci prin toţi absolvenţii secţiei TSA de la Iaşi care "sfinţesc" locul de muncă şi se mândresc cu faptul că au fost studenţi ai profesorului Calistru de la Politehnica din Iaşi. Seminarul a scos în evidenţă încă o dată acest spirit de şcoală.

La Multi Ani, domnule PROFESOR!

Ilie Siminiceanu

Index alfabetic de subiecte pe anul 1996

A

Absorbția gazelor în solvenți chimici, determinarea factorului de accelerare, *3*, 265
Absorbția NO_2 în apă, contribuții privind influența temperaturii și timpului de contact între faze, *7*, 642
Acid citric, vezi biosinteza
Acid fosforic, influența ~ asupra sistemului electrochimic $Pb/PbO_2/H_2SO_4$ la temperaturi criogenice, *6*, 601
Acid sulfuric, analiza exergetică a tehnologiilor de fabricare a ~, *2*, 160
Acid wolframic, obținerea ~ și a sulfatului feros din produse metalurgice secundare, *12*, 1147
Acilarea amoxicilinei cu sulbactama, *3*, 249
Acizi dicarboxilici alifatici, valorificarea unor amestecuri de ~ și obținerea unor plastifianți esteri, *1*, 15
Acizi 4-(fenilazo) fenoxiacetici cu proprietăți fiziologice active, sinteze, *5*, 411
Acizi grași sintetici, rezultați la oxidarea *n*-alcanilor, *9*, 806
Aditivi antioxidanți, antiuzură și extremă presiune, vezi disulfuri ale acizilor dialchilditiofosforici
Aditivi pentru îmbunătățirea proprietăților de curgere ale motorinelor auto, *3*, 220
Aditivi pe bază de plumb din benzine, stadiul actual privind eliminarea lor, *12*, 1109
Alanina, DL-beta-(2-fenoxatiinil) ~, sinteză, *2*, 127
Aliaje amorfe aluminiu - mishmetal-metal tranzițional (Al-Mm-MT), *1*, 59
Aliaje amorfe Al-Mm-(Ni și/sau Fe) vezi coroziune în medii acide
Amestecare, dispozitive de ~, *1*, 67
Amestecuri gazoase, limite de explozie, *9*, 795
2-Amino-benzotiazol-6-sulfonamide, determinarea conductometrică, *11*, 1009
Amoniac, sinteză la 25 atmosfere, *11*, 1032
Amoniac, industria de ~, vezi catalizatori uzați
Analiză în flux stopat, vezi spectrofotometrică
ANGELESCU, E. (1896-1968) - creator de școală, om de știință și cultură, *3*, 213
Ape reziduale rezultate prin procesele de decapare a pieselor metalice prin schimb ionic, *4*, 374
Ape reziduale, separarea ionului PO_4^{3-} din ~ prin cristalizare pe suport granulat, *10*, 962
Autoclavizare, vezi extracția aurului și argintului
Azot din aer prin adsorbție la presiune oscilantă (PSA), *7*, 655
Azotat de potasiu din azotat de calciu, *10*, 928
Azotiți, vezi spectrofotometrică

B

Benzen, caracterizarea catalizatorilor oxidici bimetalici utilizați în reacția de oxidare totală a ~, *10*, 900
1-(2-Benzo-tienil)-1-(dialchil-amino)-ciclohexan, relații QSAR, *6*, 511
Biosinteza acidului citric, *3*, 254
Bromură de titan, determinarea conținutului de bor, *1*, 50
Bromură de zirconiu, vezi bromură de titan
Biotehnologie, corelația dintre concentrația biomasei - comportare reologică - oxigen dizolvat pentru suspensii de Penicillium Chrysogenum, *6*, 524
Bioxid de carbon, separare din gazele naturale prin adsorbție pe cărbuni site moleculare, *1*, 13

C

Calcinarea unui amestec de hidroxicarbonați de cupru, zinc și aluminiu, analiza procesului, *7*, 666
Calculator, vezi potențiostat
Calculul parametrilor stării critice a unor substanțe, relație generalizată, *2*, 105
Carbonat acid de sodiu, vezi clorură de amoniu
Carbonat de litiu pur, obținere, *3*, 297
Carbonați bazici de cupru, nichel și cobalt - indicatori de temperatură, *9*, 862
Catalizatori oxidici de tip Co-Cr suportați pe γ-alumină și aluminosilice, vezi benzen
Catalizator P_2O_5-SiO_2, activitatea ~ în reacția de descompunere a 4,4'-dimetil-1,3-metadioxanului la izopren, *8*, 739
Catalizatori polimetalici, vezi acizi grași sintetici
Catalizatori de sinteză a amoniacului la 25 atmosfere, *11*, 1032
Catalizatori uzați cu conținut de nichel din industria amoniacului, *11*, 1039
Cărbuni, elemente de urmă conținute în cenușile provenite din arderea ~ în termocentrale, *9*, 831
Cărbuni activi, regenerare, *9*, 814
Cărbuni site moleculare, vezi bioxid de carbon
Celulă electrică pentru evidențierea efectului electrovâscos, *4*, 343
Chemiluminescența, vezi clor-hemina
N-ciclohexilbenztiazilsulfenamida, sinteză, *7*, 615
2-Cloroetilfosfonatul de bis (2-cloroetil), *4*, 321
Clorura de amoniu, obținere concomitentă cu carbonatul acid de sodiu, *8*, 743
Clor-hemină, studiu reacției de degradare peroxidică prin chemiluminiscență, *11*, 1064
Cocaină, identificare din probele în care se află și alte anestezice locale, *6*, 580
Cocsare, vezi reziduu de cracare catalitică
Coloane de distilare în vid echipate cu talere și cu umpluturi structurate, *9*, 852
Compozite binare solide cu comportare vâscoelastică lineară, interacțiuni de cuplaj și reguli de selecție morfologice, *10*, 922
Combinații complexe heteropolinucleare cu atomi centrali de fier și cupru, *9*, 818
Combinații complexe ale Pd(II) și Pt(II) cu derivați ai arilidelor acidului 2-hidroxi-3 naftoic, *9*, 823
Combinații complexe polinucleare cu atomi centrali de Fe(II) și Cu(II), *12*, 1137
Complecși metalici ai unor 2-hidrazino-tiazoli 4 substituiți, *11*, 1015
Compozite binare solide cu comportare vâscoelastică lineară, cuplaje fundamentale, *7*, 636
Compuși HALS, vezi esteri piperidinilici ai acizilor grași

Compuşi organofosforici cu elemente structurale de tip β-cianoetil, *2*, 134; *5*, 427; *7*, 631
Conductometrică, determinare ~, vezi 2-amino-benzotiazol-6-sulfonamide
Convenţia privind interzicerea armelor chimice, *1*,78; *2*, 199; *3*,293; *4*,387; *5*,483; *6*,597; *7*,701; *8*,779; *9*,875; *10*,967; *11*, 1091,
Copiroliza etanului şi propanului cu propena, *10*, 891
Coroziune, influenţa unor factori metalurgici asupra proceselor electrochimice şi a rezistenţei la solicitări variabile în mediu coroziv a unui oţel slab aliat, *3*, 284
Coroziunea oţelurilor API Grad J-55 şi P-105 în mediu acid, *10*, 956
Coroziunea unor aliaje amorfe din sistemul Al-Mm-MT în mediu de acid azotic, *5*, 476
Coroziunea, vezi şi aliaje amorfe, distrugere prin oboseală
Coroziunea oţelului austenitic W1.4435.2 în instalaţiile industriale de fabricare a ureei, *8*, 773
Coroziune în medii acide, efectul substituirii Ni cu Fe în aliaje amorfe Al-Mm-(Ni şi/sau Fe) asupra proprietăţilor mecanice şi rezistenţei la ~ *4*, 379
Coroziunea unor oţeluri inoxidabile în tetraclorura de titan, *7*, 697
Coroziunea oţelului inoxidabil W.1.4541 în soluţie apoasă de HCl 0,5 N, *11*, 1081
Cracarea termică a oligomerilor de polietilenă, *10*, 911
Cracare termică, vezi Reziduu petrolier
Criogenia, specificul domeniului, *6*, 501
Cristalizoare cu funcţionare continuă, *12*, 1152
Cristalizare multiplă în echicurent însoţită de reacţie chimică de dublu schimb, *11*, 1055
Cromat de bariu policristalin, cinetica dispariţiei termice a speciilor radicalice formate la radioliza cromaţilor din grupa a II-a, *2*, 139
Cromatografie pe strat subţire, determinarea cantitativă a hiperozidului din maceratul glicerinic de Betula Verrucosa, *1*, 54
Cromatografia pe strat subţire cu developări multiple utilizată pentru separarea unor compuşi din clasa alcaloizilor şi glicozidelor, *5*, 471
Cromatografia în faza gazoasă, separarea identificarea şi determinarea cantităţilor unui amestec de aminoacizi utilizaţi în practica medicală, *11*, 1093
Cromatografie pe strat subţire, separarea şi identificarea unor derivaţi barbiturici, *12*, 1170
Cumen, oxidarea ~ în prezenţa bromurii de *n*-alchil piridiniu, *1*, 10
Cuplajul Takayanagi - Kawai, vezi compozite binare solide
Cu(II), separare prin ultrafiltrare (UF) şi flotaţie cu aer dispersat (DF), *6*, 539

D

Dialchil (aril) ditiofosfaţi de zinc (Zn DTP), *5*, 431
Dibenz/b,e/oxepin - 11(6H) - one substituite, sinteză, *1*, 5
Dimetilsebacat, obţinere pe cale electrochimică, *8*, 719
Disulfuri ale acizilor dialchilditiofosforici, sinteză şi performanţe ca potenţiali aditivi antioxidanţi, antiuzură şi extremă presiune, *8*, 725
Distrugerea prin oboseală în medii corozive, mecanism şi posibilităţi de prognozare, *12*, 1161
Deşeuri industriale, vezi plumb
Determinări, metodologie şi aplicaţii, vezi: spectrometrie de emisie atomică cuplată inductiv; cromatografie pe strat subţire cu developări multiple; spectrofotometrie UV derivată de ordinul I; potenţiometrică; conductometrică, analiză în flux stopat

E

Echilibrul lichid-vapori în sisteme de electroliţi, *5*, 439; *8*, 750
Electrod anion selectiv cu membrană lichidă pentru determinarea Cl^- utilizând ca substanţă activă compuşi organostanici, *10*, 951
Epurare, vezi ape reziduale
Esteri piperidinilici ai acizilor graşi, *10*, 906
Etanşări cu contact mobil cu garnituri noi, *7*, 681
Extracţie reactivă, vezi separarea compuşilor organici
Extracţia aurului şi argintului din concentrate piritoase, influenţa autoclavizării asupra ~, *11*, 1046

F

Fosfono şi fosforoamide β-cianoetilate, vezi compuşi organofosforici

H

Hidrogenoliza etanului şi propanului, *4*, 309

I

Informaţie, conceptul "tehnologiile informaţiei", *1*, 73; sistemul de regăsire on-line a informaţiilor, *2*, 194; dezvoltarea bazelor de date accesibile on-line, *3*, 288; rolul canalelor de comunicare convenţionale şi neconvenţionale în transferul informaţiilor, *4*, 383; managementul informaţiei în industrie, *5*, 480; utilizarea strategică a informaţiei, *6*, 593
Inhibitori de coroziune macromoleculari, *2*, 186
Inhibitori pentru combaterea coroziunii în apa de zăcământ în prezenţa CO_2, *8*, 770
Insecticide organofosforice, activitate biologică, 5, 423
Instalaţii şi procese, vezi: acilare; absorbţia gazelor în solvenţi chimici; celulă electrică; coloane de distilare în vid; proiectare etanşări statice; uscare
Instalaţie de refrigerare de tip Claude, *3*, 277
Izocianaţi, vezi reacţii de adiţie
N-Izopropilanilina, *3*, 244

L

Lichide magnetice, cercetări privind filtrarea ~, *12*, 1157

M

Management, vezi informaţie
Matematică, vezi: calculul parametrilor stării critice a unor substanţe; sisteme binare care conţin *n*-alcani; relaţii QSAR
Marcul de mere, vezi pectina
Medicamente cu acţiune psihotropă, antisclerozantă, antidiabetică, vezi dibenzo/b/e/oxepin -11(6H) -onă
Medicamente, vezi: acilarea amoxicilinei; porfirină; săruri cuaternare de amoniu, acizi 4-(fenilazo) fenoxiacetici, sisteme de vectorizare, vitamine, penicilina G
Membrane microporoase în procesele de separare, *1*, 36; *3*, 260
Monoetilenglicol, purificare, 5, 416
Motorine auto, vezi: aditivi

O

1,3,4-Oxadiazoli, sinteze, *5*, 405
Oxizi de plumb, caracterizare fizico-chimică, *9*, 841

P

Pectina obținută prin extracția acidă a marcului de mere, *2*, 120
Penicilină G, vezi separarea compușilor organici
Petrochimie, vezi: hidrogenoliza etanului și propanului, piroliza etanului și propanului; piroliza unor benzine; copiroliza etanului și propanului cu propena; piroliza unor fracțiuni petroliere
Piroliza etanului și propanului cu adaos de petrol, 3, 231
Piroliza unor benzine, influența unor adaosuri asupra distribuției produselor de reacție și a depunerilor de cocs, *8*, 729
Piroliza unor fracțiuni petroliere tip petrol și motorină, *12*, 1121
Platina, considerații privind prezența ~ în cenușile de termocentrală, 10, 974
Plastifianți esteri, obținere, 1, 15
Plumb din deșeuri industriale, recuperarea electrolitică a ~, *12*, 1141
Polietilentereftalat, vezi monoetilenglicol
Polifenoli naturali, cinetica proceselor de oxidoreducere, *7*, 620
Polioxometalați nesaturați ce conțin As(III), Sb(III) și Bi(III), *12*, 1133
Porfirină, utilizarea compușilor porfirinici ca medicament în terapia fotodinamică a cancerului, 2, 113
Potențiometrică, determinarea ~ a clorurii din apele minerale folosind metoda adaosului standard, 8, 764
Potențiosat controlat de calculator pentru studiul interfețelor lichid-lichid, *4*, 369
Produse cosmetice finite, caracterizare, *6*, 564
Proiectarea etanșărilor statice cu inele "O", *2*, 190

Q

QSAR, Relații ~ pentru 1-(2-benzo-tienil)-1-(dialchil-amino)-ciclohexan, *6*, 511

R

Rășini schimbătoare de ioni cu proprietăți complexante utilizate în retenția Fe(III), *1*, 46
Reacții de adiție ale izocianaților, *11*, 991
Reacția chimică de dublu schimb, vezi cristalizare multiplă
Reacția de cuplare electrochimică oxidativă a 2-mercaptobenztiazolului cu amine, *11*, 1002
Reacții de substituție nucleofilă aromatică în solvenți aprotici dipolari, *12*, 1127
Relații QSAR pentru 1-(2-Benzo-tienil)-1-(dialchil-amino)-ciclohexan, *6*, 511
Reziduu petrolier de la cracarea termică, *2*, 149
Reziduu de cracare catalitică, comportarea reologică a ~ în timpul cocsării, *5*, 487
Reziduul petrolier de la cracarea termică, comportament reologic, *9*, 811

S

Saponine triterpenice, determinarea ~ din Hedera helix și produse bioactive, 7, 691
Săruri cuaternare de amoniu din clasa fenoxatiinei, sinteză și studiul activității antimicrobiene, 4, 326
Schimbătoare de căldură cu aripioare, dimensionare autoadaptivă, 5, 455
Separarea compușilor organici prin extracție reactivă, 8, 759
Serotonina, compararea formelor electrice ale unor derivați indolici, *3*, 238
Silicagel R *n* - dodecil, *5*, 450
Silice-alumină, compoziții sintetice granulate de ~ cu conținut ridicat de silice, *1*, 29
Siliciu, procedeu spectral de studiere a influenței diferiților purtători asupra determinării exacte a siliciului în matrice refractară, *6*, 586
Sisteme binare care conțin *n*-alcani, ecuații cubice de stare, *4*, 332
Sistem expert (EXSEPL) pentru sinteza sistemelor generale de separare difuzională din fază lichidă, *2*, 170
Sistem expert (EXSEPG) pentru sinteza sistemelor generale de separare difuzională din fază gazoasă, *6*, 548
Sisteme expert, aplicații în diverse domenii ale industriei chimice, *7*, 671
Sisteme gaz-lichid, aspecte privind curgerea gaz lichid în dispozitive gaz-lift, *2*, 153
Sisteme de vectorizare a medicamentelor având la bază materiale anorganice, *6*, 517
Sistemul dimetileter-aer-dioxid de carbon, limite de explozie ale amestecului dimetileter-aer în prezența dioxidului de carbon, *10*, 914
Sistemul sol de silice-zeolit, studii de gelifiere, 6, 533
Soluții de electroliți, considerații privind conducția electrică a ~ *11*, 1020
Spectroscopia în IR, program de interpretare interactivă și monitorizare a datelor, *9*, 866
Spectrofotometrică, metodă ~ bazată pe utilizarea tehnicii de analiză în flux stopat pentru determinarea azoților din ape reziduale *11*, 1073
Spectrofotometrie UV derivată de ordinul I, vezi produse cosmetice finite
Spectrometrie de emisie atomică cuplată inductiv (ICP-AES), determinarea unor impurități metalice și dopanți prin ~ în compuși anorganici ai zincului de puritate avansată, *2*, 179
Spectrometric, studiul ~ al complexării Ni(II) cu fenantrachinon-monofeniltiosemicarbazonă, *4*, 358
Sulfat feros, vezi acid wolframic
Sulfat de cadmiu-inhibitor al coroziunii unor aliaje de aluminiu în mediu acid, *9*, 870
Sulfură de cupru, filme de ~, obținere și proprietăți optice, *10*, 934
Sticle aluminofosfatice dopate cu metale tranziționale, *2*, 143
Stigmasterol, caracterizare, 6, 529
Stupefiante ASIST, analiza sistematică, *4*, 364
Substanțele pure în știință și tehnologie, *7*, 649

T

Tetradecahidroacridina, studiul prin analiză termică a izomerilor *trans, sin, trans* și *trans, anti, cis* cu ~, *5*, 435
1,3,4-Tiadiazoli, sinteze, *5*, 405

Transferul termic prin convecție naturală la o conductă cu aripioare dreptunghiulare, *9*, 859
Transportori de oxigen cu cobalt (II), stabilitate și reversibilitate, *7*, 662
Transportori de oxigen cu cobalt, studiu cinetic, 10, 971
1,2,4-Triazoli, sinteze, *5*, 405
Tiosulfat de sodiu, obținere, *4*, 346

U

Uscarea materialelor prin contact direct cu o suprafață încălzită, *6*, 559
Uree dublu marcată cu azot-15, sinteză, *12*, 1174
Uree, vezi coroziunea oțelului austenitic W 1.4435.2

V

Valuri cicloidale în lichide puțin adânci, *7*, 705
Viscozitate, vezi celula electrică
Vitamine, efectul antioxidant, *8*, 719

Z

Zeolit silicos ZSM-5, *4*, 354
Zeoliți sintetici, proprietăți electrocatalitice, *9*, 847
Zeoliți tip NaA, *5*, 445
Zinc, influența unor impurități asupra electro-extracției ~ din soluții pe bază de sulfați, *11*, 1049

Index de cărți recenzate pe anul 1996

Cromatografia pe strat subțire. Analiza poluanților, *2*, 126
Cromatografia pe strat subțire: Reactivi și metode de detecție, *2*, 152
Curiozități chimice. Experiențe spectaculoase și citări inspirate, *12*, 1126
Este eficientă petrochimia?, *4*, 382
Electrochimie și aplicații, *5*, 475
Fotoinițierea, fotopolimerizarea și fotoîntărirea. Baze și aplicații, *5*, 479
Injectarea materialelor termoplastice, *12*, 1151
Manualul internațional de materiale plastice a lui Saechtling pentru tehnologi, inigineri și utilizatori, *1*, 18
Micromecanicele materialelor compozite. Proprietățile materialelor compozite cu fibre și constituenții matriței, *9*, 873
Principiile ingineriei proceselor biochimice, *8*, 724
Protecția mediului înconjurător, *9*, 840
Simetria orbitelor, *6*, 592
Știința materialelor polimerice pentru ingineri, *9*, 813
Tehnologii de prelucrare a polimerilor, *3*, 243

Rubrici permanente pe anul 1996

Anunțuri: *2*, 169; *4*, 325, 331, 400; *5*, 415, 426, 449; *6*, 532, 569, 610; *8*, 757, 769, 778; *9*, 851, 874; *11*, 1019, 1045, 1054, 1063; *12*, 1156, 1173
Biotehnologie: *1*, 85; *2*, 169; 3, 299; *4*, 391; *5*, 489; *6*, 603; *7*, 708; *8*, 781; *9*, 878; *10*, 976; *11*, 1096; *12*, 1176
Cronică: *1*, 94; *4*, 320; *5*, 421, 496; *6*, 516, 538; *7*, 635, 680, 700; *8*, 790; *9*, 877; *10*, 913, 966; *11*, 1008, 1038, 1048, 1090, 1103; *12*, 1183
Indexuri: *1*, 95, 98
În atenția dumneavoastră: *1* - *12*
Recenzii: *1*, 18; *2*, 126, 152; *3*, 243; *4*, 363, 382; *5*, 475, 479; *6*, 592; *8*, 724; *9*, 813, 840, 873; *12*, 1126, 1151

Index alfabetic de autori pe anul 1996

A

Abu-El-Nader, H.M., *4*, 358
Abrudean, S., *12*, 1174
Aivănese, G., *7*, 615
Albu, B.G., *1*, 36; *3*, 260
Albu, I.N., *6*, 517
Alexandroaei, M., *5*, 446
Aloman, A., *7*, 649
Andrei, C., *8*, 719; *10*, 906
Anghel, D.F., *11*, 1081
Anghelache, I., *3*, 220; *12*, 1109
Apostol, D., *8*, 911; *9*, 852; *12*, 1121
Apostolescu, M., *3*, 297
Apostolescu, N., *3*, 297
Arizan, R., *3*, 254
Asaftei, S., *11*, 1039
Aurelian, F., *9*, 831; *10*, 974
Avram, R., *1*, 10; *9*, 806
Avramescu, F., *8*, 739
Axente, D., *12*, 1174

B

Balasanian, I., *4*, 346
Balliu, S., *3*, 220
Barbu, L., *10*, 951
Bandrabur, F., *3*, 297
Băcăoanu, A., *6*, 559
Bădescu, M., *12*, 1170
Bâlbâie, E., *7*, 615; *11*, 1002
Bâldea, A., *12*, 1174
Bârsan, I., *12*, 1161
Becheresecu, C., *11*, 1032
Beizadea, G., *9*, 870
Belcu, M., *12*, 1147
Berdan, C.I., *9*, 841
Berdan, I., *9*, 841
Bică, M., *2*, 160
Bîrsan, I., *3*, 284
Bolocan, I., *3*, 231; *4*, 309; *10*, 891; *12*, 1109
Botar, A., *12*, 1133
Brânzoi, F., *11*, 1081
Brânzoi, V., *1*, 1081
Brătulescu, G., *5*, 411
Bucur, I., *8*, 773; *11*, 1032
Bulearcă, M., *1*, 15
Bunia, I., *2*, 120

C

Calu, N., *9*, 841
Capotă, P., *1*, 50
Caravaniez, D., *5*, 423
Cașcaval, C., *6*, 524
Cașcaval, D., *6*, 524; *8*, 758
Călin, M., *1*, 59; *5*, 476
Călinescu, I., *1*, 10; *9*, 806
Călinescu, M., *9*, 823
Căpriță, A., *4*, 321
Cerbu, E., *11*, 1002
Cheregi, M., *11*, 1073
Chiriac, C., *11*, 991
Chirilă, F., *10*, 914
Cincu, C., *2*, 186
Cimpoeru, C., *8*, 770
Ciocăzanu, I., *5*, 435
Ciolac, S., *1*, 59; *4*, 379; *5*, 476; *7*, 679
Ciugureanu, C., *5*, 405
Cîmpan, G., *5*, 471
Cobianu, P., *3*, 270
Cobzac, S., *1*, 54
Cojocaru, V., *10*, 956
Coman, M., *11*, 1015
Coman, V., *5*, 450
Comăniciu, A., *2*, 139
Constantinescu, I., *4*, 387
Contineanu, M., *2*, 139
Crăciun, C., *8*, 770
Creţoiu, L., *2*, 170
Crișan, L., *3*, 220
Crivei, L., *11*, 1046
Croitoru, M., *6*, 517
Crucearu, M., *5*, 446; *9*, 847
Curcăneanu, S., *1*, 15
Curticăpean, A., *12*, 1133
Cuiban, E., *3*, 231
Cuiban, F., *3*, 231; *4*, 309; *10*, 891

D

Danciu, E., *5*, 455
Danilevici, Ș., *2*, 120
David, E., *1*, 19
Dăneț, A.F., *11*, 1073
Dăscălescu, V., *10*, 956
Diculescu, A., *5*, 483; *6*, 593; *8*, 779; *9*, 875; *11*, 1091
Dinoiu, V., *5*, 431; *8*, 725
Dimoviceanu, M., *1*, 29
Dobrovicescu, A., *3*, 277; *10*, 942
Dogaru, Ș., *1*, 178; *4*, 364; *6*, 580; *8*, 779
Doncea, S.M., *11*, 1002
Donoiu, I., *7*, 691
Dragomirescu, A.I., *3*, 220
Dranca, I., *9*, 814
Drăghici, C., *3*, 244
Drăghici, M., *3*, 254
Dronca, S., *12*, 1174
Duca, A., *7*, 662; *10*, 971
Duca, G., *7*, 620; *10*, 906
Dumitrașcu, A., *8*, 758
Dumitrașcu, G., *9*, 852
Duță, A., *4*, 332

E

Elișa, M., *2*, 143
Emandi, A., *9*, 823

F

Fălticeanu, C., *7*, 681
Filip, G., *9*, 831; *10*, 974
Floarea, O., *2*, 153
Flondor, A., *2*, 120
Florea, S., *1*, 5
Florescu, C., *10*, 906
Florescu, D., *5*, 431; *8*, 725

G

Gabor, L., *12*, 1157
Gaga, D., *11*, 1049
Gavrilă, D., *8*, 773
Gavrilă, L., *11*, 1039
Gavrilă, L.G., *8*, 773
Gavriliu, D., *2*, 127; *4*, 326
Geană, D., *4*, 332
Georgescu, V., *10*, 900
Gheban, D., *11*, 1093
Ghenea, R., *11*, 1073
Gherman, C., *3*, 265
Ghineraru, M., *2*, 179; *6*, 572
Gocan, S., *1*, 54; *5*, 471
Gonța, M., *7*, 620
Goșa, V., *9*, 795
Graur, G., *9*, 831
Guzun, A., *4*, 369

H

Hogea, I., *10*, 906
Hojbotă, F., *6*, 601
Hussain, S., *6*, 586

I

Iacomi, I., *2*, 170; *6*, 548
Iacomi, F., *5*, 446
Ifrim, L., *4*, 346
Ifrim, S., *5*, 416
Ilia, G., *4*, 321
Iliuță, I., *1*, 15
Iliuță, M., *5*, 439
Iliuță, M.C., *8*, 750
Ioachimescu, O., *9*, 870
Ion, A.C., *10*, 951
Ion, I., *10*, 951
Ion, L., *2*, 186
Ion, R.M., *2*, 113; *11*, 1064
Ionescu, G., *7*, 662; *10*, 971
Ionescu, N.I., *9*, 795
Ioniță-Mânzatu, M., *3*, 254
Ioniță, M.I., *4*, 379
Ioniță-Mânzatu, V., *3*, 254
Iosof, A., *2*, 170; *6*, 548
Iovu, H., *1*, 10
Ishrat, Rehana, *6*, 586
Iulian, O., *5*, 439
Iuteș-Petrescu, N., *2*, 149; *4*, 343; *5*, 487; *9*, 811
Iuteș-Petrescu, V., *2*, 149; *4*, 343; *5*, 487; *9*, 811
Ivan, G., *2*, 199; *7*, 701
Ivășcan, Ș., *3*, 297; *8*, 773; *11*, 1039
Iqbal, M.Z., *6*, 586

J

Jianu, A., *1*, 59; *4*, 379
Jianu, D., *2*, 160
Jinescu, G., *9*, 831; *10*, 974
Jinescu, V.V., *2*, 105

K

Kaner, L., *7*, 697
Kelemen, Z., *11*, 991
Khalifa, M.E., *4*, 358

L

Landauer, O., *5*, 439; *8*, 750
Laszlo, T., *3*, 238; *6*, 511
Lavric, V., *5*, 455
Lavric, D., *5*, 455
Lisă, C., *11*, 1055
Lubenescu, D., *9*, 831; *10*, 974
Luca, C., *10*, 951
Lujeru, I., *7*, 666
Lupașcu, T., *9*, 814
Lupu, A., *2*, 196

M

Maior, O., *1*, 5; *2*, 127; *4*, 326
Macarovici, D., *11*, 1015
Mandalopol, D., *8*, 729; *10*, 911; *12*, 1121
Mandeal, R., *1*, 73; *2*, 194; *3*, 288; *4*, 383; *5*, 480; *6*, 593

Marchidan, R., *9*, 823
Marcu, G., *5*, 450
Marton, A., *12*, 1127
Mateescu, A., *6*, 601
Mateescu, C.D., *6*, 601
Matei, V., *8*, 729; *12*, 1121
Matza, G., *8*, 773
Maxim, S., *2*, 120
Mălăescu, I., *12*, 1157
Măruţoiu, C., *5*, 450; *11*, 1093; *12*, 1170
Mărăcine, L., *3*, 270
Meltzer, V., *5*, 435; *6*, 529
Miu, I., *10*, 428
Mihaiu, M., *6*, 533
Mihăilă, G., *8*, 743
Mocanu, A., *11*, 1093
Mocioacă, G., *10*, 928
Mocioi, M., *10*, 962
Mohammad, Din, *6*, 586
Moldovan, Z., *1*, 46
Moldoveanu, M., *2*, 179; *6*, 572
Monahova, L., *9*, 814
Mureşanu, L., *5*, 471; *11*, 1049; *12*, 1141
Mureşan, S., *2*, 134; *5*, 427; *7*, 631
Muntean, M., *11*, 1055
Muntean, O., *5*, 455
Mutuligă, M., *11*, 1073

N

Naşcu, C., *10*, 934
Neamţu, M., *11*, 1015
Nechifor, G., *1*, 36; *3*, 260
Negoiu, D., *9*, 823
Niac, G., *7*, 642; *11*, 1032
Nicolae, A., *5*, 5
Nicolau, M., *9*, 814

O

Oancea, D., *9*, 795; *10*, 914
Oltu, O., *4*, 369
Oniscu, C., *3*, 249; *6*, 524; *8*, 758
Oniciu, L., *11*, 1049; *12*, 1141
Onuţu, I., *9*, 852
Oprea, E., *8*, 719; *10*, 906
Oprea, M., *6*, 564; *11*, 1002
Oproiu, G., *6*, 539

P

Pantea, A., *4*, 364; *6*, 580
Palaghian, L., *3*, 284; *12*, 1161
Panaitescu, L., *6*, 517
Papahagi, L., *9*, 806
Paraschivescu, V., *7*, 662; *10*, 971
Paruta, L., *9*, 862, 823
Paven, H., *7*, 636; *10*, 922
Pătroescu, C., *2*, 179; *6*, 572
Pârjol, I., *2*, 153
Pârvu, D., *11*, 1009
Peculea, M., *6*, 501
Penciuc, E., *2*, 120
Petrescu, B., *4*, 369
Petrescu, S., *11*, 1055
Petrila, C., *3*, 265
Petrişor, C., *4*, 364
Petrov, P., *2*, 134; *5*, 427; *7*, 631
Picioreanu, S., *5*, 423
Platon, A., *2*, 149; *4*, 343; *5*, 487
Pop, A., *4*, 369; *6*, 580; *12*, 1170
Pop, F., *6*, 501
Pop, V., *9*, 818; *12*, 1137
Pocol, V., *10*, 900
Popa, E., *7*, 666
Popa, G.D., *12*, 1109
Popa, M.V., *7*, 697; *8*, 770; *10*, 956
Popa, O., *10*, 928
Popescu, G., *1*, 36; *2*, 113; *3*, 213, 260
Popescu, I.C., *2*, 105
Popescu, V., *3*, 270
Popoiu, S., *1*, 29
Popovici, E., *5*, 446; *9*, 847
Potmischil, F., *5*, 435
Praisler, D., *9*, 866
Praisler, M., *9*, 866

R

Radu, S., *5*, 411
Raţă, D., *1*, 36; *3*, 260
Răileanu, M., *6*, 533
Răşanu, N., *10*, 911
Răzuş, D., *9*, 795; *10*, 914
Rogojan, R., *2*, 143
Roman, E., *1*, 59; *4*, 379; *5*, 476; *8*, 770
Ropotă, M., *1*, 50
Rusu, D., *2*, 170; *6*, 548
Rusu, G.I., *5*, 446
Russu, R., *6*, 533
Roşca, A., *5*, 450
Roşca, P., *8*, 729; *12*, 1121
Roşca, S., *12*, 1127
Rotaru, P., *11*, 1032

S

Săcelean, V., *11*, 1046
Sârbu, C., *8*, 764
Schirger, I., *11*, 1093
Scurei, D., *6*, 564
Semenescu, G., *11*, 1020
Severin, M., *2*, 120
Sigartău, G., *11*, 1046
Siminiceanu, I., *2*, 160; *3*, 265
Sitaru, I., *10*, 900
Soare, G., *5*, 455; *9*, 859
Spătaru, N., *3*, 270
Spridon, D., *6*, 517
Stanciu, V., *1*, 19; *7*, 655
Stănescu, C., *5*, 431; *8*, 725
Stănciuc, A., *3*, 244
Stoica, L., *6*, 539
Stoia, S., *4*, 326
Sutiman, N., *7*, 642
Szekely, G., *7*, 671
Szép, A., *4*, 346; *8*, 743

Ş

Şerban, D., *2*, 186
Şerban, S., *7*, 615
Ştefănescu, D., *1*, 19; *7*, 655
Şumălan Oprean, L., *11*, 1015

T

Tacă, C.C., *1*, 67
Tălpălaru, P., *3*, 249
Tecoanţă, A., *12*, 1170
Teodorescu, M., *9*, 814; *10*, 900
Teşcan, V., *9*, 852
Todor, D., *2*, 143; *9*, 862
Toma, E., *12*, 1133
Totir, N.D., *7*, 615; *11*, 1002
Tudor, V., *9*, 818; *12*, 1137
Tudorache, E., *11*, 1039
Tudorache, Gh., *4*, 374
Tudose, R.Z., *6*, 559; *8*, 758
Turtoi, D., *12*, 1147

Ţ

Ţugui, M., *4*, 321
Ţurcanu, C., *3*, 293; *7*, 701
Ţurcanu, L., *7*, 691

U

Uglea, C.V., *6*, 517
Ungureanu, M., *8*, 735
Ursache, S., *8*, 735
Ureche, A., *11*, 1064

V

Vasile, A., *4*, 354; *5*, 446; *9*, 847
Vasilescu, I., *7*, 671
Vătăjanu, A., *6*, 517
Vâlceanu, R., *2*, 134; *4*, 321; *5*, 427; *7*, 631
Vârtosu, D., *5*, 423
Vişan, A., *6*, 533
Vîlcu, R., *6*, 529
Vlad, F.I., *2*, 134; *5*, 427; *7*, 631
Vlad, S., *11*, 991
Vlase, C., *3*, 249
Vlădescu, *1*, 46
Voicu, I., *2*, 190
Vomir, V., *10*, 934

Z

Zador, L., *12*, 1141
Zahanagiu, F., *12*, 1152
Zaharescu, M., *6*, 533
Zăinescu, C., *7*, 705

W

Wolff, A.D., *1*, 5

REVISTA DE CHIMIE

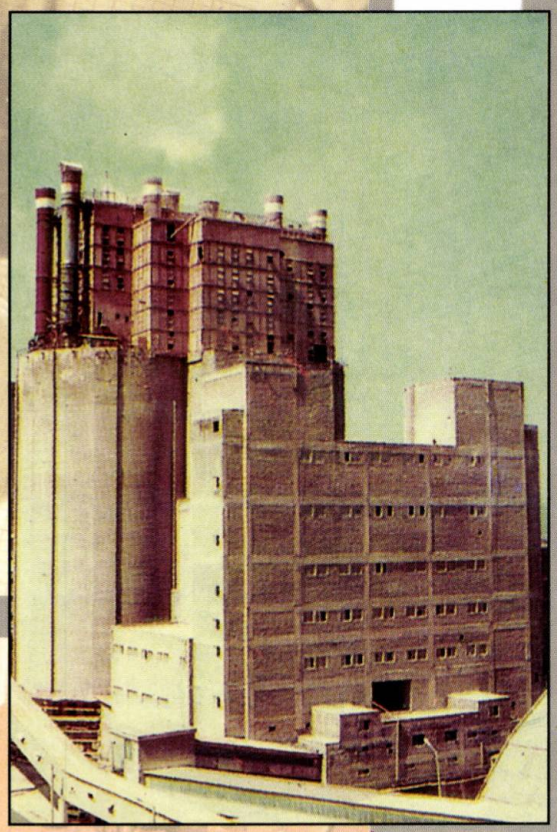
Redacţia CHIMINFORM DATA S.A., Bucureşti, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202
telefon: 637 25 93 sau 637 65 00 int. 21
cont virament 401440101, B.C.R., Filiala Plevnei, Bucureşti,
cont valută 472.101.600.680, B.C. R., Filiala sector VI
cod fiscal 434 344

Corectura: Amelia Constantinescu
Tehnoredactare computerizată : Mihaela Bejan

Editare : CHIMINFORM DATA S.A.

S.C. AZOMUREȘ S.A.

TÂRGU MUREȘ
Str. Gh. Doja Nr. 300
Telefon: (40-65)-13.00.47, 13.70.35, 13.50.33
Fax: (40-65)-12.11.07, 16.99.86
Telex: 065246



PRODUCE ȘI LIVREAZĂ:

- ☞ INGRĂȘĂMINTE CHIMICE CU AZOT, FOSFOR ȘI POTASIU
- ☞ MELAMINĂ
- ☞ MATERIALE FOTOSENSIBILE
- ☞ DIVERSE: ARGON, AZOT, OXIGEN, BIOXID DE CARBON

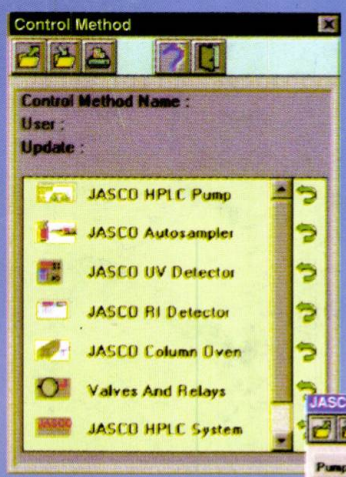
JASCO®

Noutăţile au fost 1996

Cromatografie

UV-970M *detector programabil cu 4 canale şi scanare, cu optica bazată pe şir de diode*

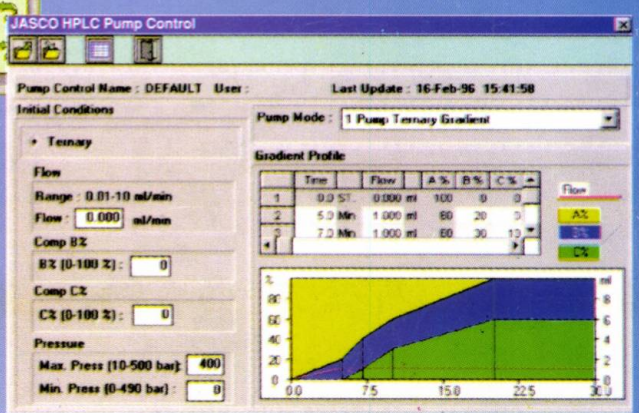
PU 985 *pompă simplă, la un preţ avantajos, pentru măsuratori de rutină*



FP 920

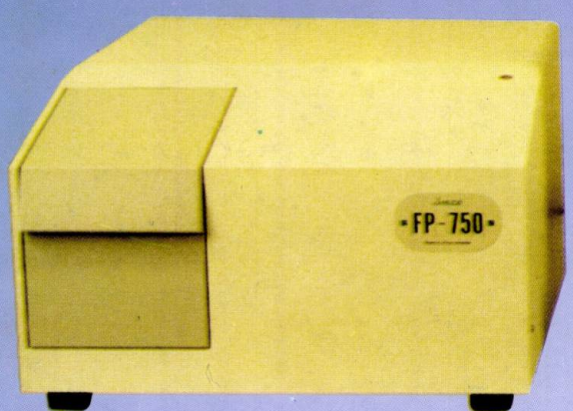
- *detector de fluorescentă cu sensibilitate mărită (S/N>320)*
- *celulă pentru electroforeza capilară şi chemoluminiscenţă*

LC-Net II Control
control complet al sistemului



Spectroscopie

FP 750
fluorimetru de mare sensibilitate pentru cercetare



FT/IR 400, FT/IR 600
familie de spectrometre FT/IR pentru măsuratori uzuale, respectiv cercetare

V500 Win
nou software pentru spectrofotometre UV/VIS/NIR

1997 Urmează

Producător:
JASCO International Ltd.
Sennin-cho 2-home, Hachioji,
Tokyo, 193, Japan

Reprezentant:
ABL&E – Instruments and Accessories
Pf. 547, A-1011 Wien, Austria
Tel.: 00-43-1-586-2305 • Fax: 00-43-1-586-9475

CHIMINFORM DATA S.A.

E1446 FF
8 000000 285720

Februarie 1997,
vol.48
Chem. Abs.
RCBUAU 48 (2) - 1997
ISSN 0034 - 7752

REVISTA DE CHIMIE

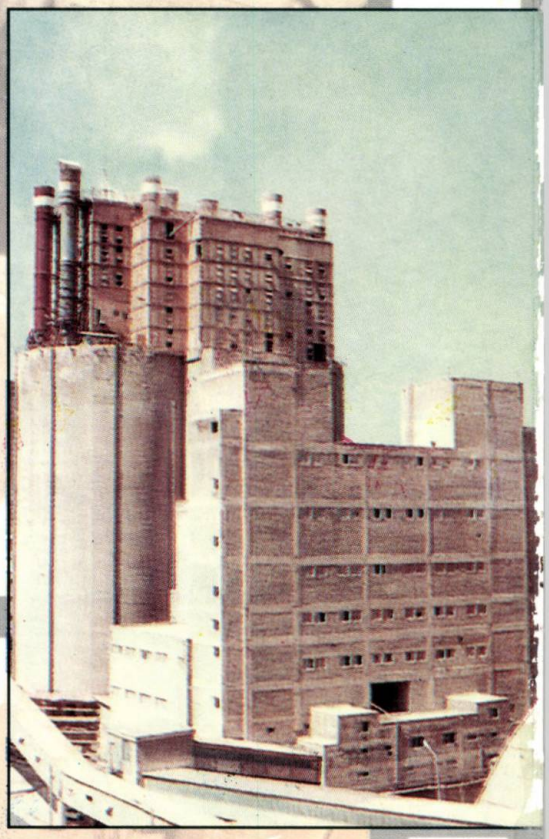
2 '97

CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICĂ
UTILAJ CHIMIC
BIOTEHNOLOGIE
PROTECȚIA MEDIULUI
DIN ISTORIA CHIMIEI
MARKETING-MANAGEMENT

FONDATĂ ÎN ANUL 1949

S.C. AZOMUREȘ S.A.

TÂRGU MUREȘ
Str. Gh. Doja Nr. 300
Telefon: (40-65)-13.00.47, 13.70.35,
13.50.33
Fax: (40-65)-12.11.07, 16.99.86
Telex: 065246



PRODUCE ȘI LIVREAZĂ:

- ☞ INGRĂȘĂMINTE CHIMICE CU AZOT, FOSFOR ȘI POTASIU
- ☞ MELAMINĂ
- ☞ MATERIALE FOTOSENSIBILE
- ☞ DIVERSE: ARGON, AZOT, OXIGEN BIOXID DE CARBON

MINISTERUL INDUSTRIEI

REVISTA DE CHIMIE

București ◆ România

februarie 1997
vol. 48, pag. 95 - 174
Chem. Abs.:
RCBUAU 48 (2) 95 - 174 (1997)
ISSN 0034-7752

2

COLEGIUL DE REDACȚIE:
PETRU FILIP (președinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreședinte)
ALEXANDRU T. BALABAN, FLORIN BADEA, GEORGE E. BAIULESCU, ȘTEFAN DOGARU, PETER GLÜCK, IONEL HAIDUC, SILVIU ISTRĂTESCU, VALERIU V. JINESCU, DUMITRU MARGHITA, ADRIAN MĂGUREANU, MIHAI PARASCHIV, OLIVIU POPA, IOAN PREJMEREANU, CONSTANTIN ROIBU, RODICA VÎLCU, ION ZGÎIA,
PAUL GH. ZUGRĂVESCU
NELIA MIHĂILĂ (redactor șef); DOINA BARBOS (redactor de rubrică)

C.A.COCIAȘU	99-106	Eterul metilic - propulsor și combustibil nepoluant
ANCA NICOLAE, O. MAIOR, MIHAELA CRAMPITA și MARIETA BÂRSAN	107-110	Sinteze de azometine de la 5-formilprotocatehaldehida
H. PAVEN	111-115	Interacțiuni de cuplaj și reguli de selecție morforeologice în compozite binare solide cu comportare vâscoelastică liniară. III. Cuplajul Nielsen
V. TEȘCAN, Gh. DUMITRAȘCU, I. ONUȚU, DANIELA APOSTOL și D. MANDALOPOL	116-120	Estimarea curbelor de distilare STAS a amestecurilor de benzine
I.CIOCĂZANU și D.ZĂVOIANU	121-123	Structura și reactivitatea nitrililor. Căldura de combustie și de formare a unor alchiliden și cicloalchiliden fenilacetonitrili
NICULINA VRÂNCEANU și R. BUTNARU	124-128	Utilizarea mediilor de plasmă în prelucrarea chimică a materialelor textile cu conținut de fibre poliesterice românești
E. TOMA, A.CURTICĂPEAN și A. BOTAR	129-135	Polioxometalați cu activitate biologică
O. RADOVICI și I.ROMAN	136-141	Estimarea potențialelor mixte de electrod ale superaliajelor pe baza compoziției lor chimice
T.DOBRE și N.GAVRILIȚĂ	142-151	Inginerie chimică aplicată în industria alimentară. Fabricarea dextrozei monohidrat
SEMAGHIUL BIRGHILĂ	152-153	Analiza conținutului de microelemente din mediul marin prin spectrometrie de emisie atomică cu plasmă cuplată inductiv (ICP-AES)
ALEXANDRINA CENAN, C.MĂRUȚOIU și V. SLĂVESCU	154-157	Caracterizarea pulberii de dietilaminoetilceluloză utilizată în cromatografia pe strat subțire
CAMELIA BELDIE și AURICA BORCEA	158-164	Stabilirea unui electrolit de cromare pe bază de săruri de crom cu ajutorul unui program de experimentare factorial

• Anunțuri 141 • Biotehnologie 165 •

CONTENTS

C.A. COCIAȘU
Methyl Ether - a non-Polluting Fuel and Propeller 99

ANCA NICOLAE, O. MAIOR, MIHAELA CRAMPITA , MARIETA BÂRSAN
Azomethines Synthesis from 5-Formylprotocatechaldehyde 107

H. PAVEN
Coupling Interactions and Morphorheological Selection Rules in Solid Binary Composites Having Lineary Viscoelastic Behaviour. III. Nielsen Coupling 111

V. TEȘCAN, Gh. DUMITRAȘCU, I. ONUȚU, DANIELA APOSTOL, D. MANDALOPOL
Estimation of the STAS Distillation Curves for Gasolene Mixtures 116

I.CIOCĂZANU, D. ZĂVOIANU
Nitriles Structure and Reactivity. Combustion - Alkylidene and Cycloalkylidene Phenylacetonitriles Formation Heat 121

NICULINA VRÂNCEANU, R. BUTNARU
Plasma Media Utilization in the Chemical Processing of the Textile Materials Containing Romanian Polyester Fibres 124

E. TOMA, A.CURTICĂPEAN, A. BOTNAR
Polyoxometalates Having Biological Activity 129

O. RADOVICI, I.ROMAN
Mixed Electrode Potential Estimation for Superalloys, Based on Their Chemical Composition 136

T. DOBRE, N. GAVRILIȚĂ
Applied Chemical Engineering in the Food Industry. Monohydrate Dextrose Production 142

SEMAGHIUL BIRGHILĂ
Analysis of the Microelements Content in the Marine Medium by Inductive Coupled Plasma Atomic Emmission Spectrometry (ICP-AES) 152

ALEXANDRINA CENAN, C.MĂRUȚOIU, V.SLĂVESCU
Characterization of Diethyl Amino Ethyl Cellulose Powder, Used in Thin Layer Chromatography 154

CAMELIA BELDIE, AURICA BORCEA
Establishment of a Chromation Electrolyte, Based on Chromium Salts, by Means of a Factorial Experimenting Programme 158

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R-77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

SOMMAIRE

C.A. COCIAȘU
Éther métilique - propulseur et combustible nonpolluant 99

ANCA NICOLAE, O. MAIOR, MIHAELA CRAMPITA , MARIETA BÂRSAN
Synthèse d'azom´tines de 5-phormylprotocatehaldéhyde 107

H. PAVEN
Interactions de couplage et régles de séléction morforhéológique dans les compozites binaires solides à comportement viscoélastique lineaire. III. Couplage Nielsen 111

V. TEȘCAN, Gh. DUMITRAȘCU, I. ONUȚU, DANIELA APOSTOL, D. MANDALOPOL
Estimation des courbes de distillation STAS des mixtures de benzines 116

I.CIOCĂZANU, D.ZĂVOIANU
Structure et réactivité des nitriles chaleur de combustion et de formation des.alkyliden et cycloalkyliden fenylacetonitriles 121
NICULINA VRÂNCEANU, R. BUTNARU
Utilisation des milieux de plasma dans l'usinage chimique des matériels textiles à contrnu de fibres polyestériques roumaines 124
E. TOMA, A.CURTICĂPEAN, A. BOTNAR
Polyoxométalats à activité biologique 129
O. RADOVICI, I.ROMAN
Estimation des potentiels mixtes d'électrode des superalliages à base de composition chimique 136
T.DOBRE, N.GAVRILIȚĂ
Ingénerie chimique aplique dans l'industrie alimentaire. Fabrication du dextrose monohidrate 142
SEMAGHIUL BIRGHILĂ
Analyse du contrnu de microéléments dans milieu marin par spectromètrie d'émulsion atomique à plasma couplé inductif (ICP-AES) 152
ALEXANDRINA CENAN, C.MĂRUȚOIU, V.SLĂVESCU
Caractérisation de la poudre de dyéthyl amino ethyl cellulose utilisée dans la chromatographie en couche mince 154
CAMELIA BELDIE, AURICA BORCEA
Détermination d'un électrolyte de chromatage à base de sels de chrome à l'aide d'un programme d'expérimentation factorielle 158

Les personnes desirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées a s'addresser à:
Revista de Chimie, R-77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

INHALT

C.A. COCIAȘU
Methyläther - als nicht umweltbelastender Treibstoff 99
ANCA NICOLAE, O. MAIOR, MIHAELA CRAMPITA , MARIETA BÂRSAN
Synthesen von Azomethinen von 5-Formilprotokatechaldehyd 107
H. PAVEN
Kopplungswechselwirkungen und Regeln morphorheologischer Auswahl in soliden Binärverbunden mit linearen viskoelastischem Verhalten. III. Nielsenskopplung 111
V. TEȘCAN, Gh. DUMITRAȘCU, I. ONUȚU, DANIELA APOSTOL, D. MANDALOPOL
Abschätzung von STAS-destillationskurven der Benzingemische 116
I.CIOCĂZANU, D.ZĂVOIANU
Struktur und Reaktivität von Nitrilen. Verbrennungs- und Bildungswärme von Alkyliden- und Zykloalkylidenphenylazetonitrilen 121
NICULINA VRÂNCEANU, R. BUTNARU
Anwendung von Plasmamilieus in der chemischen Verarbeitung von Textilmaterialien, die rumänische Polyesterfasern enthalten 124
E. TOMA, A.CURTICĂPEAN, A. BOTNAR
Polyoxometallate mit biologischer Tätigkeit 129
O. RADOVICI, I.ROMAN
Abschätzung von gemischten Elektrodenpotentialen der Superlegierungen auf Grund ihrer chemischen Zusammensetzung 136
T.DOBRE, N.GAVRILIȚĂ
Anwendungschemisches Ingenieurwesen in der Lebensmittelindustrie. Herstellung von Monohydratdextrose 142

SEMAGHIUL BIRGHILĂ
Analyse des Gehalts an Mikroelementen des Meermilieus mittels Atomemissonnsspektroskopie mit induktionsgekoppeltem Plasma (ICP-AES) 152

ALEXANDRINA CENAN, C.MĂRUŢOIU, V.SLĂVESCU
Charakterisierung des Pulvers aus Diäthylaminoäthylzellstoff, das in der Chromatographie an dünner Schicht zum Einsatz kommt 154

CAMELIA BELDIE, AURICA BORCEA
Festlegung eines Chromierungselektrolyts auf Basis von Chromsalzen mittels eines faktoriellen Versuchsprogramms 158

Zwecks Kontaktaufnahme mit dem Verfasser wenden Sie sich bitte an:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

СОДЕРЖАНИЕ

К.А. КОЧЬАШУ
Метиловый э́фир - движитель и незагрязняющее топливо 99

АНКА НИКОЛАЕ, О. МАЙОР, МИХАЭ́ЛА КРАМПИТА, МАРИЭ́ТА БЫРСАН
Синтез азометинов от 5-формилпротокатехальдегида 107

Х. ПАВЕН
Соединение взаимодействие и правила морфореологического выбора в твёрдых бинарных композитах с линейным вискоэ́ластическим поведением. III. Соединение Нильсена 111

В. ТЕШКАН, Г. ДУМИТРАШКУ, И. ОНИЦУ, ДАНИЭ́ЛА АПОСТОЛ, Д. МАНДАЛОПОЛ
Кривая разгонки дистилляция STAS смесей бензинов 116

И. ЧИОКЭ́ЗАН, Д. ЗЭ́ВОЯНУ
Структура и реактивность нитрилов. Теплота сгорания и соединения нескольких алкилиден- и циклоалкилиден фенилацето нитрилов 121

НИКУЛИНА ВРЫНЧЕАНУ, Р. БУТНАРУ
Использование плазменных сред в химической обработке текстильных материалов с содержанием румынских волокон 124

Е. ТОМА, А. КУРТИКЭ́ПЕАН
Полиоксометалаты с биологической активностью 129

О. РАДОВИЧЬ, И. РОМАН
Оценка смешанных потенциалов э́лектрода суперсплавов на основе химического состава 136

Т. ДОБРЕ, Н. ГАВРИЛИЩЭ́
Химическое инженерство в пищевой промышленности. Производство декстрозы моногидрата 142

СЕМАГЮЛ БИРГИЛЭ́
Анализ содержания микроэ́лементов в морской среде путём спектрометрии атомной э́мульсии с индиктивно соединённой плазмой (ICP-AES) 152

АЛЕКСАНДРИНА ЧЕНАН, К. МЭ́РУЦОЮ, В. СЛЭ́ВЕСКУ
Характеризование порошка диметил амино э́тил целлюлозы использованный в хроматографии на тонком слое 154

КАМЕЛИЯ БЕЛДИЕ, АУРИКА БОРЧЕА
Определение э́лектролита хромирования на основе хромистой соли с помощью э́кспериментально факториальной программы 158

Желающие вступить в переписку с авторами могут обращаться по следующему адрессу:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

CORNELIU-ANTON COCIAȘU

Eterul metilic-propulsor și combustibil nepoluant

C.Z.: 547.271:662.6

Methyl ether has recently found its utilisation as aerosols propeller and freezing agent, replacing chlorofluorocarbides, blamed for the ozone layer destruction.

Research is under way for using methyl ether as non-polluting diesel fuel.

This paper is a review of methyl ether preparation and utilization, especially for feeding the diesel engines; it has been obtained from two greenhouse-effect gases, i.e. methane and carbon dioxide.

În ultimii ani, în literatura de specialitate, s-au publicat un număr mare de lucrări, care se referă la sinteza și utilizările eterului metilic (dimetileter, eter dimetilic, oxid de metil, metoximetan, DME).

Eterul metilic, în condițiile normale de temperatură și presiune, este un gaz ușor condensabil, stabil la temperatură și umiditate, necorosiv, miscibil cu apa în unele limite, în alcooli, de 37 de ori mai puțin inflamabil decât propanul și butanul și nu prezintă toxicitate. Proprietățile fizice sunt prezentate în tabelul 1 [1-4].

Eterul metilic este utilizat în sinteza organică ca agent de metilare și pentru reacțiile de alchilare, ca stabilizator și catalizator sub formă de complex cu trifluorura de bor. Lichefiat sau sub formă de complex este un solvent versatil pentru separarea unui mare număr de substanțe. Se poate amesteca cu alți solvenți pentru scăderea presiunii de vapori [1].

Deoarece eterul metilic se degradează ușor în troposferă [5] și are un potențial de distrugere a ozonului de 0,00-0,05 [6] poate înlocui cu succes clorofluorocarburile incriminate de distrugerea stratului de ozon. Din acest motiv se utilizează în cantități mari ca propulsor pentru aerosoli sub formă de spray, de exemplu, pentru lacuri, vopsele și lianți [7,8], în cosmetică pentru deodoranți și antiperspiranți [4], aerosoli pentru păr [9], pentru pesticide [1] etc. Deoarece este miscibil cu apa se poate utiliza pentru numeroase formulări farmaceutice. Cu toate acestea, din cauza unui metabolism posibil de a se transforma în metanol nu este autorizat pentru aerosoli farmaceutici de uz intern [10]. De asemenea, se folosește ca refrigerent având un domeniu restrâns de inflamabilitate și cu tot punctul scăzut de aprindere necesită aproximativ 3,1-3,4% volume de aer pentru limita de explozie inferioară [1,11]. Se preconizează utilizarea eterului metilic pentru substituirea unor produși alternativi, de exemplu, hidrogenofluorocarburi ca HCFC 22 și chiar hidrogenofluorocarburi ca HFC 134 a. În țara noastră eterul metilic obținut de S.C. Zecasin S.A. a început să fie folosit pentru înlocuirea clorofluorocarburilor cu impact asupra stratului de ozon de către cooperația meșteșugărească, de asemenea, experimental pentru compresoare (S.C. Sadul S.A.), termometre, termostate manometrice(S.C.Mecanică Fină S.A.) și, sigur, că în viitor aplicațiile se vor putea extinde [12, 13].

Încă cu mulți ani în urmă eterul metilic a fost propus ca fluid de pornire la rece pentru motoarele diesel amestecat cu o cantitate de 10% ulei lubrifiant nevâscos. S-a demonstrat că, atunci când are loc admisia de aer prin injectare în motorul diesel, pornirea se poate face foarte ușor chiar la temperaturi mai mici de -48°C. De asemenea, s-a propus întrebuințarea eterului metilic ca aditiv la gazul de cărbune pentru a-i ridica puterea calorică, cât și pentru a contribui la creșterea randamentului combustibilului pe bază de metanol pentru motocicletele și mașinile de curse [1].

---

* Lucrare prezentată la Al VI-lea Colocviu Național cu Participare Internațională pentru Protecția Atmosferei, București, 20-22 noiembrie 1996

Chim. CORNELIU-ANTON COCIAȘU, S.C. Global Partner Co. S.R.L.

Tabelul 1

PROPRIETĂȚI FIZICE

Greutatea moleculară	46,07
Starea de agregare	gaz
Culoare	incolor
Miros	eteric
Presiune la vapori la 0°C 20°C 40°C	0,24 MPa 0,524 MPa 0,9 MPa
Temperatura de congelare	-141,5°C
Temperatura de fierbere	-23,65°C
Densitatea gazului la 0°C (aer=1) 20°C (aer=1)	1,617 0,661 g/mL
Densitatea vaporilor (aer=1)	1,59
Presiunea critică	5,25 MPa
Temperatura critică	128,8°C
Densitatea critică	0,2714 g/mL
Căldura de combustie gaz	1453 kJ/mol
Căldura de formare gaz	-185 kJ/mol
Căldura de vaporizare la -24,8°C	466,65 kJ/mol
Energia liberă de formare la 25°C	-114 kJ/mol
Entropia la 25°C	266,35 kJ/°C mol
Căldura specifică la -27,68°C	1,19 J/g
Tensiunea specifică interfață lichid-vapori la -40°C -20°C -10°C	21 dine/cm 18 dine/cm 16 dine/cm
Viscozitatea gazului la 0°C, $\eta x10^7$ 20°C, $\eta x10^7$	825 855
Constanta dielectrică la 25°C	5,02
Temperatura de inflamabilitate	5,56°C
Temperatura de autoaprindere	350°C
Putere calorică	31684,4 kJ/mol
Limite de explozie, % vol. în aer; - inferioară - superioară	 3,45-26,7 26,7-28
Limite de explozie, g/m^3 în aer; - inferioară - superioară	 65,15-504,2 517,45-536,6
Solubilitatea la circa 0,5 MPa a apei în eter metilic la 24°C	7% în gr.
Solubilitatea în benzină (fără plumb) la --40°C 0°C 25°C	 64 % în gr. 19 % în gr. 7 % în gr.

(tabelul 1, continuare)

Solubilitatea la 25°C în:	
- tetraclorură de carbon la 782 mm	16,33 mol%
- acetonă la 762 mm	11,83 mol%
- benzen la 761 mm	15,29 mol%
- clorobenzen la 795 mm	18,55 mol%
- acetat de metil la 704 mm	11,17 mol%
Toxicitatea-substanță toxică LC_{50} (șoarece)	308 mg/L
Stingerea; pulberi stingătoare, gaze inerte	

De câțiva ani specialiștii apreciază că eterul metilic reprezintă forma cea mai curată de combustibil pentru motoarele diesel în ceea ce privește reducerea emisiilor de oxizi de azot (NO_x) și care asigură, practic, o combustie fără particule de funingine și, totodată, reducerea zgomotului produs de motor ca în cazul motorinei. Nivelul acestor emisii datorate motoarelor diesel alimentate cu eter metilic atinge și poate fi sub nivelul reglementărilor din legea emisiilor foarte joase a vehiculelor (Ultra-Low Emmission Vehicle) din California, pentru autovehiculele scutite de taxa de mediu ca în cazul camioanelor comerciale și autobuzelor.

Aceste descoperiri au fost dezvăluite la congresul și expoziția Societății Internaționale de Motoare cu Ardere Internă care a avut loc în 1995 la Detroit, SUA de către Companiile Amoco și Haldor Topsoe. Compania multifuncțională Amoco din SUA este o mare producătoare de gaze naturale iar Compania Haldor Topsoe din Copenhaga, Danemarca, este specializată în proiectarea de instalații chimice, inginerie și fabricare de catalizatori. Aceste două companii și-au unit eforturile pentru obținerea, în condiții rentabile, a eterului metilic combustibil alternativ pentru motoarele diesel.

După afirmațiile lui John B. Hansen, de la Haldor Topsoe, ca urmare a creșterii prețului petrolului din deceniul opt, compania a elaborat un program pentru obținerea benzinei sintetice via metanol și eter metilic. Rezultatul a fost elaborarea procesului integrat de obținere a benzinei sintetice numit Tigas.

Trebuie amintit că în aceeași perioadă S.C. Zecasin a cercetat obținerea benzinei sintetice prin cracarea catalitică a metanolului cu zeolit sintetic ZSM-5, fapt care a dus la construirea unei instalații demonstrative la Brazi.

Datorită scăderii prețului țițeiului, care a intervenit ulterior, s-a renunțat, în prezent, la fabricarea benzinei sintetice, dar rămâne, în continuare, o posibilă alternativă de viitor.

Sven-Erik Mikkelsen de la Haldor Topsoe a avut ideea de a folosi eterul metilic, care rezultă într-o primă etapă a cracării metanolului, pentru a alimenta motorul unei mașini de tuns iarbă. Pentru adaptarea motorului la acest tip de combustibil s-au inițiat studii preliminare între Haldor Topsoe și profesorul de inginerie mecanică Spencer C. Sorenson de la Universitatea Tehnică din Danemarca. Pentru început performanțele eterului metilic pur (99,9+%) au fost testate pe un mic motor diesel de 0,273 L prin injecție directă, urmărindu-se reducerea funinginii, NO_x și a volatilității eterului. Totodată, s-a demonstrat că eterul metilic este comparabil cu motorina în termeni de eficiență termică, respectiv conversia energiei chimice în energie mecanică [5, 14].

Pe baza rezultatelor obținute s-a propus colaborarea cu compania Amoco pentru testarea eterului metilic într-un motor diesel. Sub conducerea lui Theo H. Fleisch s-a format o echipă cu specialiști de la Haldor Topsoe, Navistar International Transportation din Chicago și AVL Powertrain Engineering în Novi, Michigan. Testele au fost efectuate de AVL List în Graz, Austria. Pentru testare s-a utilizat un motor diesel de 7,3 L cu injecție directă utilizat în mod curent la autocamioane și autobuze. Pentru ca eterul metilic să rămână lichid în cursul tuturor operațiilor și condițiilor de mediu s-a proiectat și livrat un sistem simplu de stocare. De asemenea, s-a modificat sistemul de injecție pentru combustibil, care permite introducerea de volume mari de eter metilic și s-a instalat un sistem de răcire aer-aer pentru a menține temperaturile la nivele acceptabile.

Rezultatele au evidențiat că prin recircularea gazelor de eșapare se diminuează drastic conținutul de NO_x, ceea ce se încadrează în respectarea standardelor din legea emisiilor foarte joase a vehiculelor pentru protecția mediului, care urmează să intre în vigoare în 1998 în California și, de asemenea, solicitărilor europene pentru autocamioane. Cu toate acestea nu sunt rezolvate, încă, nivelul emisiilor de NO_x și CO_2 prevăzute în Statele Unite pentru autobuzele de pasageri, în 1996-2000, care sunt ceva mai severe. Pentru rezolvarea acestor probleme se fac în continuare cercetări privind eterul metilic ca atare sau diluat cu apă și metanol, cât și pentru adaptarea unor soluții mecanice la motoare. În acest sens Paul Kapus și Herwing Ofner de la AVL List au construit un echipament de injecție și un sistem de combustie pentru minimizarea emisiilor de NO_x, optimizarea eficienței termice și a combustiei liniștite. Totodată, s-a arătat că injectarea lichidului este posibilă la presiunea

de 25 MPa [14-16]. De asemenea, utilizarea eterului metilic are ca afect şi reducerea emisiilor de hidrocarburi şi aldehide după cum au dovedit cercetările de la Methanol Fuel [17]. O echipă de cercetători japonezi au studiat caracteristicile de aprindere a eterului metilic prin compresie în scopul reducerii cantităţii de combustibil şi a eşapării de produse cu impact cât mai puţin poluant asupra mediului [18].

Sinteza eterului metilic

Materiile prime pentru sinteza eterului metilic sunt metanul şi dioxidul de carbon, două gaze cu efect puternic de seră. Din acest motiv se fac cercetări susţinute pentru transformarea metanului în gaz de sinteză din care se sintetizează metanolul, care poate fi obţinut şi prin hidrogenarea dioxidului de carbon la temperaturi şi presiuni relativ joase [19]. Se vizează, totodată, obţinerea de catalizatori performanţi şi determinarea condiţiilor optime pentru obţinerea de metanol cât şi a unei producţii mari de eter metilic. Se urmăreşte asocierea sintezei metanolului şi deshidratarea la eter metilic într-o singură etapă [20].

Concentraţia de dioxid de carbon a crescut cu 13% de la începutul măsurătorilor din 1958 faţă de anii anteriori [21]. Cauza o constituie arderea cărbunilor, petrolului şi gazelor care emit 67,54 şi, respectiv 34% dioxid de carbon/kg combustibil ars. SUA, CSI şi China contribuie, în prezent, cu o cantitate care depăşeşte cu mai mult de jumătate cantitatea emisiilor de dioxid de carbon; 15 ţări totalizează 80% [22], iar după alte date, SUA produce 20% din gazele cu conţinut de dioxid de carbon evacuate din lume, adică de aproape două ori mai mult decât Japonia şi Germania împreună. Deşi nu se cunoaşte exact mecanismul încălzirii globale se consideră ca fiind necesară dezvoltarea unor tehnologii de combatere a emisiilor de dioxid de carbon. În acest sens cele mai mari eforturi se întreprind în Japonia. În această ţară, în 1990, s-a organizat Research Institute of Inovative Technology for Earth (RITE, Kyoto), care a elaborat un program până în 2100 [23,24]. În Europa cercetările privind recuperarea şi folosirea dioxidului de carbon s-au concentrat la International Energy Agency de lângă Viena [23].

Dioxidul de carbon se poate recupera prin diverse tehnici din gazele de coş rezultate din arderea combustibililor fosili în termocentrale [25,26], uzine metalurgice, instalaţii chimice etc. [24], din surse regenerabile ca biomasa (şi cu producerea de monoxid de carbon şi hidrogen) [5,27]. Hidrogenul exogenic pentru hidrogenarea dioxidului de carbon la metanol se poate obţine din deşeuri prin metode de bioinginerie, cu fotocatalizatori semiconductori, prin descompunerea apei, descompunerea apei cu zeoliţi [28] etc. Research Institute of Innovative Technology for the Earth împreună cu câteva întreprinderi private s-au implicat din 1991 într-un proiect pentru obţinerea hidrogenului cu ajutorul microorganismelor rezultate din sucurile de la fabricile de zahăr, ape de canal, gunoaie etc [29].

Pentru hidrogenarea dioxidului de carbon la metanol s-au utilizat catalizatori pe bază de: Cu-Zn [30-34], Cu-ZnO-Al_2O_3 [35-43], Pd promotat cu Cu-ZnO-Al_2O_3 [44], PdO-CuO-ZnO-Al_2O_3 [45], Cu-SiO_2 promotat cu K [46], Cu-SiO_2 şi ZnO_2-SiO_2 [47], Cu-ZrO_2 [48], Cu-ZrO_2 promotat cu Zn [49], oxizi de Cu-Co-Cr [50], Ag promotat cu Cu-ZrO_2 [51], Cu-Ag-Au-ZrO_2 [52], Pd-CeO_2 [53], Al_2O_3 promotat cu Pd sau Ag [54], Ni-Mo [55], Ag-ZnO-Ga_2O_3 pe suport de Al_2O_3 [56], Zn-Cr [57], SiO_2 pe suport metalic de Rh, Pd şi Pt [58], Au pe suport de Zn-TiO_2 [59], Cu pe suporţi amfoteri [60], catalizatori binari şi ternari conţinând Cu asociat cu V şi/sau Zn [61] oxizi de metale [62], SiO_2 pe suport complex heterobinuclear SiO_2-(PPh_3) HPt (μCo) (μ-PPh_2)-$M(CO)_4$ în care M=Cr,Mo,W [63].

Eterul metilic se obţine prin deshidratarea intermoleculară (homocondensare) a metanolului în cataliză omogenă cu acid sulfuric [64-66] şi acid fosforic [66] sau în cataliză eterogenă la temperaturi de 100-400°C şi presiuni de 0,1-0,21 MPa cu Al_2O_3, Th_2O, TiO_2, W_2O_5, argile [65,67]. Rezultate bune s-au obţinut cu gama-alumină [68, 69], alumină activă [70], gama-alumină poroasă [71], gama-alumină extrudată [72,73], gama alumină total acidă (tratată cu acid sulfuric şi acid azotic) cu efect asupra activităţii catalizatorului [74], alumină activată cu oxizi de metale din grupa IIIB ca, de exemplu, La_2O_3 dar cu formare şi de etenă, propenă şi CO_2 [75].

Deshidratarea metanolului la eter metilic cu gama-alumină este generată de o ecuaţie cinetică de ordinul 1 de tip Langmuir-Hinshelwood [76]. Pentru deshidratarea metanolului la eter metilic s-a cercetat efectul catalitic al diamantului poros [77] şi al sărurilor metalice ale acidului dodecamolibdofosforic de Na, Ca, Mg şi Zn. Sarea de zinc cu cea mai mare electronegativitate şi cu cel mai mic cation a avut şi cea mai mare activitate de deshidratare a metanolului. În acest caz formarea eterului metilic are loc după o ecuaţie cinetică de ordinul II de tip Langmuir-Hinshelwood, iar formarea secundară a metanului după o ecuaţie cinetică de ordinul 1 [78]. S-au mai propus pentru deshidratarea metanolului la eter metilic diatomee cu lantanide ca: La^{3+}; Ga^{3+}; Ho^{3+} şi Er^{3+} [80].

Un alt grup de catalizatori pentru deshidratarea metanolului se referă la mordeniţi [81], faujasite schimbate ionic [82,83]. Chang şi Silvestry au descoperit că pe zeolitul sintetic ZSM-5 atât metanolul cât şi alţi compuşi cu oxigen şi sulf ai hidrocarburilor se pot transforma în alchene şi eter metilic [84]. Apariţia

olefinelor are loc sub influența catalizatorilor zeolitici puternic acizi de tip mordenitic prin eliminarea apei și cu formarea intermediară a radicalului metilen, care prin polimerizare duce la olefine [82,85].Prin aplicarea metodelor cuanto-chimice s-au putut estima schimbările care au loc în structura electronică a metanolului. În cazul formării dimerului metanolului la intensități ale câmpului de $F=4.10^{10}V/m$ apar speciile CH_3 și OCH_3, care prin recombinare formează eterul metilic [86]. Studiile de chemosorbție au pus în evidență că la suprafața catalizatorului se formează speciile CH_3O, H, OH și CH_3. Oxidul de magneziu favorizează formarea CO, H și CH_4 în timp ce alumina favorizează formarea eterului metilic. Adsorbția metanolului pe suprafața oxidului de magneziu este puternică, iar desorbția, în acest ultim caz, implică ruperea unei legături metal-oxid [87]. Alte date în legătură cu acest subiect sunt sintetizate în lucrarea [88].

În prezența zeoliților eterul metilic se formează prin deshidratarea metanolului la temperaturi în jur de 200°C, înainte de formarea etenei [89,90]. Cercetări recente au relevat că sitele moleculare zeolitice acide ca MeAPSO-34 (M=Co, Mn, Cr), SAPO-34 și HZSM-5 sunt active pentru deshidratarea metanolului la eter metilic. Cel mai bun catalizator s-a dovedit a fi Mn-APSO-34 [91]. Date mai recente se referă la aciditatea și activitatea catalitică a sitelor moleculare MAPSO-44 (M=Co, Mn, Cr, Zn, Mg), SAPO-44, Al-PO_4-5, $AlPO_4$-14 cu care, alături de eterul metilic, se formează și olefine [92].

Reacțiile cinetice integrate și diferențiale de deshidratare a metanolului pe zeoliți HZSM-5 la eter metilic au fost stabilite în concordanță cu mecanismele Langmuir-Hinshelwood și Rideal-Eley bazate pe reversibilitatea reacției de suprafață a metanolului și a proprietăților slabe ale eterului metilic. Reacțiile de adsorbție a metanolului și a fazei gazoase a acestuia a fost viteza treptei de control a formării eterului metilic [93]. De asemenea, mecanismul formării eterului metilic a fost studiat pe două căi. Pe prima cale s-a demonstrat că adsorbția metanolului și formarea speciilor metoxi pe suprafața catalizatorului are loc în două trepte cu formarea eterului metilic prin reacția metanolului cu speciile metoxi de la suprafață. În cea de-a doua cale are loc implicarea adsorbției simultane a doi moli de metanol cu formarea eterului metilic și apă într-o singură treaptă. Ultima cale pare a fi cea preferată deoarece prezintă o barieră de 50 kJ per mol mai puțin decât prima [94]. Tot recent, în procesul Mobil MTG de obținere a benzinei sintetice din gaz de sinteză via metanol, se explică formarea eterului metilic ca un produs rezultat din hidrocondensare, o specie intermediară în conversia metanolului la benzină sintetică]95]. Mobil a elaborat, de asemenea, un proces integrat de obținere a benzinei parafinice cu cifră octanică ridicată și a eterului metilic prin contactarea petrolului brut cu un catalizator de cracare cu pori de rază medie la presiune joasă [96].

S.C. Zecasin S.A. obține eter metilic într-o instalație demonstrativă prin deshidratarea metanolului cu zeolit SAPO la temperaturi sub 200°C la echilibrul termodinamic [12].

Atenția cercetătorilor s-a îndreptat și spre obținerea eterului metilic direct, într-o singură treaptă, fără a se mai trece prin faza de metanol prin utilizarea de catalizatori duali (hibrizi). Firma Haldor Topsoe a elaborat tehnologia TIGAS care combină într-un singur proces atât obținerea metanolului, cât și a eterului metilic într-un singur reactor, conform reacțiilor:

$$2H_2 + CO \longrightarrow CH_3OH$$

$$CO + H_2O \longrightarrow CO + H_2$$

$$2CH_3OH \longrightarrow CH_3\text{-}O\text{-}CH_3 + H_2O$$

Primele două reacții sunt tipice pentru sinteza metanolului, dar echilibrul nu este favorabil formării metanolului, motiv pentru care procesul are loc la presiuni de 8-12 MPa. Adăugarea celei de-a treia reacții ușurează "constrângerile" prin convertirea metanolului la eter metilic. Efectele puternic sinergetice permit conversia gazului de sinteză într-o singură treaptă. Pentru realizarea acestei reacții se utilizează un catalizator dual, 0selectiv pentru obținerea eterului metilic și pentru a se produce o cantitate cât mai mică de produși oxigenați sau de hidrocarburi.

La Universitatea din Akron-SUA s-a pus la punct o metodă de a se converti direct gazul de sinteză la eter metilic în fază lichidă (LP-MME) în colaborare cu Electric Power Research Institute într-un reactor în pat fluid. Noul procedeu UA-EPRI-DTG față de procedeul Mobil MTG are avantajul că nu necesită cheltuieli și temperaturi adiabatice ridicate [97]. S-a lucrat în reactoare slurry prevăzute cu agitator și catalizator dual Cu-ZnO-Al_2O_3 pentru sinteza metanolului și gama-alumină pentru deshidratarea la eter metilic [98-100]. Totodată, s-a studiat și dezactivarea acestui sistem catalitic dual. S-a constatat că dezactivarea catalizatorului pentru sinteza metanolului este înceată, iar cel pentru deshidratarea la eter metilic este coexistent cu cel de sinteză [101].

Air-Products and Chem. Ind. a studiat, de asemenea, obținerea eterului metilic într-o singură treaptă [102]. Mitsubishi a brevetat un procedeu de obținere a eterului metilic într-o singură treaptă cu un catalizator

ternar pe bază de oxizi de Cu, Zn și Al [103]. Alte cercetări se referă la conversia gazului de sinteză la eter metilic peste un amestec de oxizi de Cu, Zn și Al și zeolit ZSM-5 la temperatura de 210°C și presiunea de 5 MPa [104] sau Cu-ZnO-gama Al_2O_3 activat cu bor [105]. Pentru îmbunătățirea proprietăților catalizatorului de Cu-ZnO-gama Al_2O_3 s-a propus sinteza acestuia prin precipitare de bihidroliză [106].

S-au cercetat efectele proprietăților suprafeței gama-aluminei în activitatea catalizatorului de Cu și ZnO și s-a constatat că deshidratarea metanolului are loc în timpul hidrogenării monixidului de carbon pe catalizatorul de gama-alumină și este dependent de proprietățile acido-bazice ale acestuia. Deshidratarea metanolului pe suprafața gama-aluminei este catalizată de sinergismul acido-bazic adiacent centrilor bazici de disociere a moleculelor de metanol adsorbite pe centrii activi în cazul speciilor OCH_3 care sunt intermediari activi necesari pentru formarea eterului metilic. Cei mai activi sunt catalizatorii gama-alumină care au o valoare egală acido-bazică [107]. În cazul catalizatorilor duali s-a demonstrat că cele mai bune condiții de reacție sunt: temperatura de 260°C, presiunea de 5MPa, viteza volumară 300 mL/g cat. h, raport H/CO=2 și CO_2 (~ 4% în gazul de sinteză) [108].

Interesantă apare conversia dioxidului de carbon și hidrogen peste catalizatorul Cu-ZnO-Al_2O_3 pentru sinteza metanolului și un catalizator solid acid pentru deshidratarea la eter metilic [109]. La fel acționează și catalizatorul de Cu-ZnO-Al_2O_3 cu un amestec de monoxid și dioxid de carbon și hidrogen [110].

Eterul metilic mai rezultă ca un coprodus alături de metanol la oxidarea parțială a metanului la aldehida formică cu un catalizator din grupa platinei [111] sau în prezența unui catalizator, cluster pe carbură de ruteniu ca, de exemplu, $Ru_6C(CO)_{18}Me^-$/ oxid, când se obțin selectiv compuși oxigenați ca metanol, eter metilic și aldehida formică [112].

În literatură sunt descrise metode pentru separarea eterului metilic din produsele rezultate de la deshidratarea metanolului [12,13,113,114].

Se apreciază că producția mondială de eter metilic se situează la 150 000 t/an [5]. Principalii producători sunt: Du Pont sub denumirea comercială Dimel, Akzo, Condea, S.C. Zecasin S.A. cu denumirea Dimesol.

Haldor Topsoe estimează că eterul metilic poate fi un combustibil mai ieftin decât motorina dacă s-ar obține în instalații industriale cu o producție de la 7 000 tone/zi [5].

Concluzii

Eterul metilic este produs ecologic care se utilizează în locul clorofluorocarburilor pentru aerosoli de tip spray, în frigotehnie și a fost propus drept combustibil diesel. În calitate de combustibil emite cantități foarte mici de poluanți (NO_x, CO_2), nu emite fum, ceea ce nu presupune o tratare deosebită a gazelor de eșapare, arde liniștit, are eficiență termică, lucrează la presiune joasă, nu produce zgomot, prezintă costuri de injecție scăzute, aspirație naturală sau cu turbină.

Este de dorit ca Ministerul Cercetării și Tehnologiei să finanțeze un program de perfecționare a fabricării eterului metilic, cât și de testare pe motoare diesel.

Bibliografie

1. *** Technical Data Sheet nr. 32, febr. 1961, Commercial Solvents Corporation
2. *** Guide de la Chimie International, Ministere du Development Industrial et Scientifique, Franța, 1976, p. 451
3. PROCA, A. și STĂNESCU, G., Substanțe și produse utilizate în industria chimică, MICh, București, 1984, 1, p. 328
4. BOHNEN, L.J.M., Parfums, Cosmet, Aromes, nr. 90, 1989, p. 95
5. ROUHI, A.M., Chem. and Eng. News, 29 mai 1995, p. 37
6. *** Prospect Focus on Ozone, du Pont de Nemours E.I. and Co
7. *** Brevet SUA 4.923.097, 1990, du Pont de Nemours E.I. and Co; C.A. **114**, 1991, 249.380x
8. *** Brevet UK Pat. Appl. G.B. 2.259.919,1993, Briggs James Ltd; C.A. **119**, 1993, 162.459j
9. *** Eur.Pat.Appl.E.P. 418.676,1991, National Strach and Chemical Instrument Holding Corp; C.A. **114**, 1991, 253.847x
10. MACHOLD, B., Aerosol Sprey Report, **31**, nr. 4, 1992, p. 177
11. AMBROSO, M. și SCOFFONE, E., Aerosol Spray Report, **31**, nr. 7, 1992, p. 340
12. POP, G., CHEREBEȚIU, I., BOERU, R., IGNĂTESCU, G. și ALBULESCU, V., Proc. First. Trabzon Int. Energ. Envirom. Symp., 29-31 iulie, 1996, p. 899
13. *** Brevet RO 1.072.249, 1993, S.C. Zecasin S.A.
14. SORENSEN, S.C. și MIKKELSEN, S.E., Soc. Automat. Eng. (Spec. Pabl.) S.P 1995, S. P1993, p. 113; C.A. **123**, 1995, 118.311 p
15. KAPUS, P. și OFNER, H., Soc. Automot. Eng. (Spec. Publ.) S.P. 1993, S.P. 1995, p. 87; C.A. **123**, 1995, 11810 a
16. FLEISH, T., Mc CARTHY, C., BOSU, H., CHARBONEAU, P., SLADOWSKA, W. și MIKKELSEN., Soc. Automot. Eng. (Spec. Publ.) S.P. 1995 S.P. 1993, p. 75; C.A. **123**, 1995, 11.309 u
17. GREEN, O.J., COCKHURST, N.A. și KINK, L., Soc. Automot. Eng., (Spec. Publ.) S.P. 1990, S.P. 840 (Methanol Fuel); C.A. **117**, 1992, 174.917d

18. GUO, J., CHIKAHISA, T., MURAYANA, T. și MYIANA, M., Nippon Kikai Gakkai Ronbushu B-hen, 1994; C.A. **122**, 1995, 165.097s
19. COCIAȘU, C.-A. și DUMITRESCU, A., Rev. Chim. (București) **22**, nr. 6, 1972, p. 339
20. GRIAZNOV, V. și ROZOVSKI, A., Séminaire sur les applications écologiques membranaire novatrice dans l'industrie chimique., Cetaro, Calabria, Italia, 1-4 mai 1996
21. GORE, A., Pământul în cumpănă-ecologia și spiritul uman. Ed. Tehnică, București, 1995, p. 291
22. HERZ, O., Societatea Română pentru Protecția Atmosferei, nr. 4, 1995, p. 10
23. *** Chem. Eng., aug. 1992, p. 30
24. *** Prospecte RITE (Research Institute of Innovative Technology for the Earth)
25. SEIFRITZ, W., Int. J. Hydrogen Energy, **18**, nr. 5, 1993, p. 439; C.A. **119**, 1993, 31.432x
26. STEINBERG, M., Energy. Convers. Manage, **37**, nr. 6-8, p. 843; C.A. 124, 1996, 292.847 y
27. STEINBERG, M., Report 19,1990, Energy Res. Abstr. **16**, nr. 3, 1991, Abstr. 7288; C.A. **115**, 1991, 77.692c
28. MOMÂRLAN, M. și BÂRJEGA, R., Conferința mondială asupra hidrogenului, 23-28 iunie 1996, Stuttgart, Germania
29. *** Jap. Chem. Week, **37**, nr. 1879, 13 iunie 1996, p. 5
30. FUJITAMI, T., NAKAMURA, I., WATANABE, T., UCHIJINA, T. și NAKAMURA, J., Catal. Lett. **35**, nr. 3,4, 1995, p. 1995, p. 297; C.A. **123**, 1995, 344.079a
31. *** Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP 03258737 (91.258.737), 1991, Mitsui Toatsu Chemicals Inc; C.A. **116**, 1992, 86.249m
32. FUJITA, S., USUI, M., OHARA, E. și TAKEZAWA, N., Catal. Lett. **13**, nr. 4, 1992, p. 349; C.A. **117**, 1992, 114.846v
33. NAKAMURA, I., FUJITANI, T., UCHIJIMA, T și NAKAMURA, J., J. Vac. Sci. Technol. **A.14**, 3Pt2, 1996, p. 1468; C.A. **125**, 1995, 89.542y
34. GOEHNA, H. și KOENIG, P., Chemtech. **24**, nr. 6, 1994, p. 36
35. XU, Y.,WU, S. și WANG, R., Raulino Hueaxue Xuebao, **20**, nr. 2, 1992, p. 138; C.A. **119**, 1993, 51704r
36. CHINCHEN, G., MANFIELD, K. și MICHAEL, S., Chemtech. **20**, nr. 11, 1991, p. 692
37. HOELJE, J.U., Forschungszent Juelich. Ber. 1991, p. 2441; C.A. **116**, 1992, 61.982q
38. VIJAYARAGHAVAN, P. și LEE, S., Fuel Sci. Technol. Int. **14**, nr. 6, p. 729; C.A. **125**, 1996, 12.726r
39. JINGPA, D., QI, S., YULONG, Z., SOUGING, C. și DONG, W., Appl. Catal. A. **139**, nr. 1-2, 1996, p. 75; C.A. **125**, 1996, p. 61.439w
40. IMAI, T., KURODA, K., HIRANO, M. și AKANO, T., Mitsubishi Juko Giho,**32**, nr. 5, C.A. **124**, 1995, 149.181w
41. HIRANO, M., AKANO, T., IMAI, T. și KURODA, K., Energy Convers, Manage, **36**, nr. 6-9, 1996, p. 585; C.A. **123**, 1996, 148.535g
42. *** Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 06184023 (94,184.023), 1994; C.A. **122**, 1995, 109.329c
43. SUN, J.T., SAHIBAZDA, M. și METCALFE, I.S., J. Chem. E. Res. Event. Eur. Conf. Young. Res. Chem. Eng. Chem. Eng, 2 nd, 1, 1996, p. 466; C.A. **125**, 1996, 13.712h
44. SHIBAZDA, M., METCALFS, J.S. și CHADWICK, D., Chem.E.Res.Event. Two Day Sym.1994, p. 616; C.A. **122**, 1995, 317.318a
45. SHIBAZDA, M., CHADWICK, D. și METCALFE, I.S., Catal. Today, **29**, nr. 1-4, 1996, p. 367
46. CLARKE, D.B. și BELL, A.T., J. Catal. 154, nr. 2, 1995, p. 314; C.A. 123, 1995, 111.429z
47. KANAI, Y, WATANABE, T., FUJITAMI, T., SAITO, M., NAKAMURA, J. și UCHIJIMA, T., Energy. Convers. Manage, **36**, nr. 6-9, 1995, p. 649; C.A. **123**, 1995, 261.424h
48. NITTA, Y., FUJIMATSU, T., OKAMOTO, Y. și IAMANAKA, T., Catal. Lett. **17**, nr. 1-2, 1993, p. 157; C.A. **118**, 1993, 236.360y
49. NITTA, Y., SUWATA, O., IKEDA, Y., OKAMOTO, Y. și IMANAKA, T., Cat. Lett., **26**, nr. 3-4, 1994, p. 345; C.A. **122**, 1995, 84.198u
50. HUANG, W., YIN, L. și WANG, C., Energy. Convers. Manage, **36**, nr. 6-9, 1995, p. 345; C.A. **123**, 1995, 148.536h
51. FROEHLICH, C., KOEPPEL, R.A., BAIKER, A., KILO, M. și WOKAUN, A., Appl. Catal. **17**, nr. 2, 1993, p. 275
52. BACKER, A., KOLO, M., MACIEJEWSKI, M., MAUZI, S. și WOLKAMP, A., Stud. Surf,Sci.Catal. **75** (New Frontiers in Catalysis Pt-B), p.157; C.A.**119**, 1993, 184.377h
53. FAU, L. și FUJIMOTO, K., Appl. Catal. A., **106**, nr. 1, 1993, p. L.1; C.A. **120**, 1994, 10.689s
54. TAKAGACHI, T., TANIDA, K., KOHAMA, A. și INUI, T, Shokubai, **32**, nr. 6, 1990, p. 418; C.A. **114**, 1991, 46.186r
55.GHAZI, M., BARRAULT, J. și MENEZO, J.C., Recl. Chim. Pays Bas, **110**, nr. 1, 1991, p. 19; C.A. **114**, 1991, 85.014c
56. SUGAWA, S., SAYAMA, K., OKOBE, K. și ARAKAWA, H., Energy. Convers. Manager, **36**, nr. 3-9, 1995, p. 665; C.A. **123**, 1995, 117.903w
57. Mc CUTCHEM, M.S., MARQUEZ, M.A. și ROBERTS, G.W., Chem. Eng. Sci. **51**, nr. 11, 1996; p. 2959; C.A. **125**, 1996, 13.716n
58. KISHIDA, M., UMAKOSHI, K., ISHIJAMA, J., NAGATA, H. și WAKABAYASHI, K., Catal. Today, **29**, nr. 1-4, 1996, p. 355; C.A. **125**, 1996, 61.430m
59. SAKURAY, H. și HARUTA, M., Catal. Today, **29**, nr. 1-4, 1996, p. 361; C.A. **125**, nr. 19, 1996, 61.431n
60. TAGAWA, T., TOMURA, N., SHIMAKAGE, M. și GOTO, S., Res. Chem. Intermed., **21**, nr. 2, 1995, p. 193; C.A. **122**, 1995, 268.802c
61. KANOUN, N., ASTIER, M.P., LECOMPTE, F., POMMIER, B. și PAJOUK, G.M., Stud. Surf. Sci. Catal. (New Frontiers in Catalysis Pt, C), **75**, 1993, p. 2745; C.A. **119**, 1993, 120.887s
62. *** Brevet SUA 5.443.804, 1995, Solar Reactor Technologies Inc; C.A. **123**, 1995, 232.740c
63. SHAO, C.P., Chem. Lett. **6**, nr. 12, 1995, p. 1081; C.A. **124**, 1996, 90.878y
64. *** Brevet CN 111.231, 1995, Shangai PetroChem Industry Comp. Peop. Rep. China; C.A. 124, 1996, 342.650b
65. DOLGOV, B.N., Cataliza chimică organică, Ed. Tehnică, București, 1962, p. 285
66. PEARSON, D.E., J. Chem. Soc. Chem. Commun, 1974, p. 374
67. *** Enciclopedia de chimie, **6**, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1989, p. 401

68. OGONOWSKI, J. și SEIKORS, E., Przem. Chem. **75**, nr. 4, 1996, p. 135
69. *** Jpn. Kokai Tokkyo, JP 0356.433 (9156433), 1991, Mitsui Toatsu Chemicals Inc.; C.A. **115**, 1991, 48853a
70. HEIBA, E.I. și LANDIS, P.S., J. Catal. **3**, 1964, p. 471
71. SCHIFFINA, R.S. și MERRIL, R.P., J. Phys. Chem., **97**, nr. 34, 1993, p. 6425; C.A. **119**, 1993, 11736w
72. BERCIK, G. și LEVEC, J., Ind. Eng. Chem. Res., **31**, nr. 4, 1992, p. 1035
73. BERCIK, G. și LEVEC, J., Ind. Eng. Chem. Res., **32**, nr. 11, 1993, p. 2478
74. ALI, L.I. și AMIN, N.N., Egypt J. Chem., **34**, nr. 4, 1988, p. 445; C.A. **117**, 1992, 153156q
75. *** Tokkyo Koho JP 0285244 (9085224) Mitsui Toatsu Chemicals Inc; C.A. **113**, 1990, 58490c
76. EBEID, F.M., AMIN, N.H., ALI, L.J. și ALI, A.G.A., Egypt J. Chem., **32**, nr. 3, 19, 1989 (publ. 1991), p. 279; C.A. **118**, 1993, 24056d
77. HARIMAN, K.E., LERON, J.J., HISCHOFF, K.B. și FOLEY, H.C., Ind. Eng. Chem. Res., **32**, nr. 2, 1993, p. 263
78. EBEID, F.U., ALI, L.J., AMIN, N.H. și ABDALLA, F.F., Indian J. Chem. Sect. A. Inorganic, Bio-Inorg. Phys. Theor. Anal. Chem. **31 A**, nr. 12, 1992, p. 921; C.A. **118**, 1993, 24056d
79. WU, Z., FENG, F. și HU, Y., Cuihua Xuebao, **11**, nr.1, 1991, p. 70; C.A. **112**, 1990, 201089r
80. De ARANJO, M., DULCE, M., MILUD, D.A.M.., de MORAIS, E. și CESARA, A., An Assoc. Bras. Quim., **43**, nr. 3-4, 1994, p. 130; C.A. **122**, 1995, 239150y
81. SWABB, A.E. și GATES, B.C., Ind. Eng. Chem. Fundamentals, **11**, 1972, p. 540
82. VENUTO, P., LANDIS, P.S.; Advances in Catalysis, Ed. D.D. Eley H. Pines și P.B. Weisz, Academic Press, New York, **18**, 1968, p. 308
83. TOPCIEVA, K.V., KUBASOV, A.A. și DAO, T.V., Vestn. Mosk.Univ. Himia, **37**, 1972, p. 620
84. CHANG, C.D. și ANTHONY, J.S., J. Catal. **46**, 1977, p. 374
85. COCIAȘU, C.-A., RUSSU, D., MUJA, I. și GHEOGHE, G., Rev. Chim. (București), **32**, nr. 2, 1981, p. 114
86. BERAN, S. și JIRI, P., React. Kinet. Catal. Lett., **9**, nr. 4, 1978, p. 401
87. FOY, D.C. și WHITE, J.M., J. Catal., **47**, 1977, p. 249
88. PĂRĂUȘANU, V.; POP, G., MUSCA, G. și COROBEA, M., Economia hidrocarburilor, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1987, p. 167
89. SALVADOR, P. și KLADNIG, W., J. Chem. Soc. Faraday Trans. J., **73**, 1977, p. 1133
90. JACOBS, P.A., Carboniogenic Activity of Zeolites, Ed. Elsevir, Amsterdam, 1977
91. HOCEVAR, S. și LEVEC, J., J. Catal. **135**, nr. 2, 1992, p. 518
92. HOCEVAR, S., BATISTA, J. și HAUCIUK, V., Catal. **139**, nr. 2, 1993, p. 351
93. ZANG, Y., TAO, K., GAO, F., GUO, Y. și LI, H., Gaodung Xuexiao Huaxue Xuebao, **14**, nr. 2, 1993, p. 252; C.A. **119**, 1993, 141552u
94. RVAN, S., J. Am. Chem. Soc., **118**, nr. 21, 1996, p. 5152
95. LEE, S., GOGATE, M. și KULIK, C., J. Fuel Sci. Technol. Int. **13**, nr. 8, 1995, p. 1039; C.A. **123**, 1995, 13236q
96. *** Brevet SUA 4969987, 1990, Mobil Oil Corp.; C.A. 114, 1991, 105516c
97. VIJAYARAGHAVAN, P., KULIK, C.J. și LEE, S., Proc. Annu. Inst. Pittsburg, Coal Conf. **11** th. 2, 1994, p. 945; C.A. **124**, 1996, 59778s
98. TARTAMELA, T.L., LEE, S. și KULIK, C.J., Proc. Annu. Inst. Pittsburg, Coal Conf., **11** th. 2, 1994, p. 157; C.A. **124**, 1996, 59780m
99. GOGATE, M., MIDHA, R. și LEE, S., Fuel Sci. Technol. Inst. **11** th. 1993, p. 1251; C.A. **121**, 1994, 12199b
100. LEE, B., BYANG, G., TARTOMELLA, T.L. și LEE, S., Proc. Annu. Inst. Pittsburg, Coal Conf. **11** th.2, 1993, p. 951; C.A. 124, 1996, 59779t
101. LEWNARD, J.J., HSIUNG, T.H., WHITE, J.F. și BROWN, D.M., Chem. Eng. Sci., **49**, nr. 8, 1990, p. 2735; C.A. **114**, 1991, 26114n
102. *** Jpn. Kokai Tokkyo J.P. 0228836 (90280836), 1990, Mitsubishi Heavy Industries Ltd; C.A. **114**, 1991, 143667u
103. VOLLGRAF, K.D., ZAHN, A. și HOFMANN, H., Chem. Ing. Tech., **66**, nr. 10, 1994, p., 1378
104. LI.J., LIU, W. și ZHU, Q., Tianranqi Huagong, **17**, nr. 4, 1992, p. 13; C.A. **119**, 1993, 162807w
105. LI, J., ZHANG, X. și INUI, T., Cuihua Xuebao, **17**, nr. 2, 1996, p. 93; C.A. **124**, 1996, 292835i
106. HAN. G., YUE, Y. și DING, Y., Naujing Doxne Xuebao, Ziran Rexue **27**, nr. 4, p. 700; C.A. **119**, 1993, p. 98409p
107. DU, M., HAO, H., HUANG, Z. și HU, J., Meitan Zhuanhua **16**, nr. 3, 1993, p. 89; C.A. **121**, 1994, p. 258360u
108. DUBOIS, J.L., SAYAMA, K. și ARAKAWA, H., Chem. Lett. nr. 7, 1992, p. 1115; C.A. **117**, 1992, 92606n
109. OIBINSON, W.R.H.M. și MOL, J.C., Appl. Catal. **63**, nr. 1, 1991, p. 165
110. *** Eur. Pat. Appl. E.P. 640559, 1995, Snam Progretti, S.p.A; C.A. **122**, 1995, 217.776e
111. IZUME, Y., CHIHARA, T., YAMAZA, H. și DWASAWA, Y., J. Chem. Soc. Chem. Commun, nr. 19, 1992, p. 1395; C.A. **118**, 1993, 59129g
112. *** Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP 02268126 (9268126), 1990 Mitsubishi Gas Chemical Co. Inc.; C.A. **114**, 1991, 12480u
113. *** Eur. Pat. Appl. E.P. 560057, 1993, Leuna Werke A.G.; C.A. **119**, 1993, 270632u

Intrat în redacție: 18 XII 1996

ANCA NICOLAE
OVIDIU MAIOR
MIHAELA CRAMPITA
MARIETA BÂRSAN

Sinteze de azometine de la 5-formilprotocatehaldehida

C.Z.: 547.565.2

Azomethines were obtained by 5-formylprotocatechaldehydes reaction with equimolecular quantities of aromatic amines. The newly obtained compounds were characterized by standard procedures. The azomethine containing a sulphonamide group in its molecule is a carbonic anhydrase inhibitor (AC I, II and IV).

Azometinele, în general, şi hidroxiderivaţii acestora, în special, au atras de foarte mult timp atenţia cercetătorilor, datorită diverselor activităţi biologice pe care le posedă [1-5]. Datorită uşurinţei de formare a combinaţiilor complexe cu diferiţi ioni metalici se obţin compuşi coloraţi sau precipitate utilizabile la dozarea diferitelor elemente chimice. Uneori aceste combinaţii complexe sunt dotate cu activitate antimicrobiană, deci prezintă interes terapeutic, alteori pot fi utilizate ca substanţe colorante în industria fotografică sau în diferite domenii industriale [6-8].

În vederea obţinerii de noi reactivi analitici sau produşi cu posibilă activitate antimicrobiană s-au sintetizat azometine de la 5-formilprotocatehaldehidă.

Partea experimentală

5-Formilprotocatehaldehida I

La 25 g (0,13 moli) 5-formilvanilină obţinută din guaiacol [9] se adaugă 252 ml acid bromhidric 50% (obţinut din HBR 62% cu d=1,73 reactiv Fluka Chemika). Amestecul se agită şi se refluxează timp de 3,5 h, apoi se răceşte şi se toarnă peste apă cu gheaţă. Se obţine un precipitat care se filtrează la presiune scăzută, se spală cu apă şi se usucă. Se obţin 20 g produs brut (Rd=86,9%). 5-Formilprotocatehaldehida recristalizată de două ori din apă formează cristale alb-gălbui cu $t.t$ = 201-201,5° . ($t.t$ =199-200°C [10]; 200°[11]).

Sinteza azometinelor II-IX

Se dizolvă, la cald, 0,02 moli 5-formilprotocatehaldehidă în 50 ml etanol şi se adaugă 0,02 moli amină aromatică dizolvată în 10-15 ml etanol. Adăugarea aminei se face treptat şi sub continuă agitare. Amestecul de reacţie se lasă la temperatura camerei o oră, apoi se filtrează. Solidul se spală pe filtru cu 4-5 ml etanol şi se usucă. Randamentele de reacţie, temperaturile de topire ale produşilor obţinuţi, culoarea cristalelor şi solvenţii utilizaţi la recristalizare sunt trecuţi în tabelul 1.

- Cromatografia în strat subţire (CSS) s-a efectuat pe plăcuţe de silicagel Merck. Tehnica de lucru a fost unidimensională. Developarea s-a realizat în sistemul acetat de etil-cloroform 5:0,5 (v/v). Vizualizarea spoturilor s-a realizat fie prin iradierea cu lumină ultravioletă (λ = 254 nm), fie prin utilizarea vaporilor de iod şi apoi a unei soluţii de 2,4-dinitrofenilhidrazină.

- Spectrele IR au fost înregistrate la un aparat UR-20 în pastilă de bromură de potasiu.

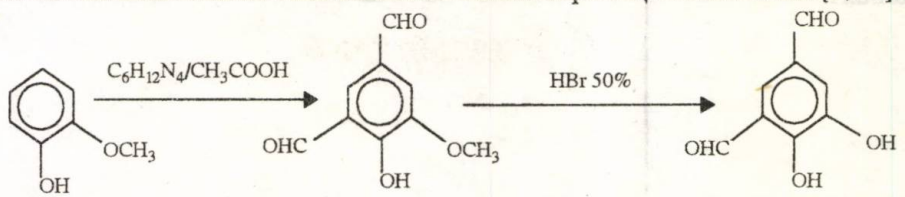
- Spectrele RMN au fost efectuate în DMSO-d_6 utilizând ca standard intern TMS la un aparat Perkin-Elmer R-12 la 60 MHz. În cazul azometinei IX s-a efectuat ^{1}H-RMN (200 MHz) şi ^{13}C-RMN (75,57 MHz) la aparatul General Electrics Omega.

- Modul de testare enzimatică a proprietăţilor inhibitorii ale azometinei IX este dat în indicaţia [12].

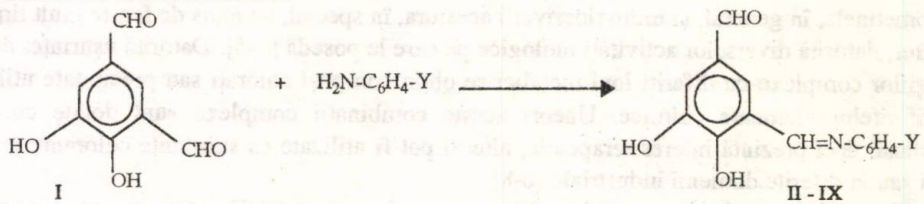
Prof.dr. ANCA NICOLAE, prof.dr. OVIDIU MAIOR, chim. MIHAELA CRAMPITA şi chim.MARIETA BÂRSAN, Universitatea Bucureşti, Facultatea de Chimie

Rezultate şi discuţii

5-Formilprotocatehaldehida necesară pentru sinteza unor azometine s-a obţinut din 5-formilvanilină prin reacţia de demetilare cu acidul bromhidric 50%. 5-Formilvanilina s-a sintetizat din guaiacol prin metoda Duff realizată cu hexametilentetramină în prezenţă de acid acetic [9, 13].



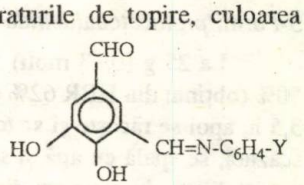
În datele din literatură [10,11] se indică obţinerea 5-formilprotocatehaldehidei fie prin reacţia de demetilare cu acid bromhidric şi fosfor sau cu HBr 48% din 4-hidroxi-5-metoxi-izoftalaldehidă, fie prin deetilarea 4-hidroxi-5-etoxi-izoftalaldehidei cu HBr 48%. În aceste sinteze nu se specifică randamentul de reacţie. În vederea obţinerii unui randament cât mai mare s-au efectuat o serie de încercări modificând unii parametrii de reacţie ca: raportul molar între aldehidă şi acid bromhidric, timpul de reacţie cât şi concentraţia HBr folosit. Se constată că la un raport molar de 5-formilvanilină-acid bromhidric de 1:4,3 şi folosind acid bromhidric de concentraţie 50% la un timp de reflux de 3,5 h, s-a obţinut 5-formilprotocatehaldehida cu un randament de 86,9%. În cazul utilizării acidului bromhidric de o concentraţie mai mică de 48-50% se constată o scădere apreciabilă a randamentului de reacţie. Aldehida astfel obţinută s-a utilizat la sinteză de monoazometine:



unde *Y*: H(II); pCH_3(III); mCH_3(IV); pBr(V); pOH(VI); pNO_2(VII); $pOCH_3$(VIII); pSO_2NH_2(IX)

Astfel în reacţia 5-formilprotocatehaldehidei cu cantităţi echimoleculare de amine aromatice s-au obţinut derivaţii funcţionali II-IX.

Formulele azometinelor sintetizate, randamentele de reacţie, temperaturile de topire, culoarea cristalelor şi solvenţii folosiţi la recristalizare sunt date în tabelul 1.



Tabelul 1

CONSTANTELE CARACTERISTICE ALE AZOMETINELOR II - IX

Nr.	Compus Y	Formula moleculară	*T.t*, °C (solvent)	Culoarea cristalelor	Randament,%	CSS *Rf***	Analiza de azot	
							Nt %	Nexp %
1.	H II	$C_{14}H_{11}O_3N$	219-220 (toluen)	roşu-portocaliu	91,2	0,56	5,80	5,90
2.	CH_3(p) III	$C_{15}H_{13}O_3N$	207-208 (toluen)	portocaliu închis	93,3	0,62	5,48	5,52
3	CH_3(m) IV	$C_{15}H_{13}O_3N$	172-173 (toluen)	portocaliu	86,4	0,65	5,48	5,51
4	Br(p) V	$C_{14}H_{10}O_3NBr$	223-224 (toluen)	roşu	82,2	0,68	4,37	4,40
5	OH(p) VI	$C_{14}H_{11}O_4N$	276-277 (etanol)	muştar	97,3	0,52	5,44	5,49
6	NO_2(p) VII	$C_{14}H_{10}O_5N_2$	>250 (DMF-H_2O)*	roşu-închis	93,7	0,40	9,78	9,92
7	OCH_3(p) VIII	$C_{15}H_{13}O_4N$	193-194 (toluen)	portocaliu deschis	97,6	0,70	5,10	5,32
8	SO_2NH_2(p) IX	$C_{14}H_{12}O_5N_2S$	230d (DMF-H_2O)	portocaliu	96,3	0,44	8,74	8,86

* DMF - dimetilformamidă.

** Solubilizarea azometinelor s-a efectuat în amestec de cloroform şi metanol, iar azometinele VII şi IX în DMF

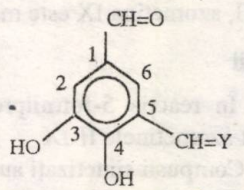
Produșii sintetizați au fost caracterizați prin spectrele IR, RMN, iar puritatea lor a fost confirmată prin cromatografie în strat subțire și analiză elementară.

În tabelul 1 se indică valorile *Rf* ale produșilor sintetizați. Se constată că 5-formilprotocatehaldehida (*Rf*=0,40) prezintă fluorescență alb-gălbuie (λ=254 nm) și azometina II aceiași culoare, dar mai slabă. O fluorescență portocalie se constată la compusul VIII.

În spectrul IR al 5-formilprotocatehaldehidei apar două benzi de absorbție caracteristice celor două grupe din moleculă. Banda de absorbție de la 1695 cm^{-1} este atribuită vibrației de valență a grupei carbonil din poziția para față de hidroxil. Această bandă are valoarea apropiată de absorbția grupei formil din molecula p-hidroxibenzaldehidei (1680 cm^{-1}). Banda de la 1650 cm^{-1} este atribuită vibrației de valență a grupei carbonil poziția orto față de grupa hidroxil. Prezența unei grupe aldehidice în vecinătatea hidroxilului favorizează formarea unei legături de hidrogen intramoleculare ce va determina valori mai mici ale benzii de absorbție [9,13]. În spectrul IR al azometinelor sintetizate, vibrația de valență caracteristică acestei grupe dispare și apar în domeniul 1610-1640 cm^{-1} vibrații νC=N, iar pentru grupa formil liberă benzi de absorbție la 1660-1690 cm^{-1}. Valorile acestor benzi pentru νC=N și νC=O sunt date în tabelul 2.

Tabelul 2

PARAMETRII SPECTRALI PENTRU COMPUȘII I - IX



Compus Y	IR (cm^{-1})		RMN Deplasare chimică δ ppm			
	νC=O	νC=N	CH=O	CH=N	H_2	H_6
0 I	1695 1650	- -	9,76s 10,27s	- -	7,40d	7,68d
N-C_6H_5 II	1680	1610	9,66s	9,00s	7,25d	7,63d
N-C_6H_4-CH_3 (p) III	1690	1635	9,66s	8,98s	7,26d	7,60d
N-C_6H_4-CH_3 (m) IV	1675	1640	9,66s	9,00s	7,13d	7,60d
N-C_6H_4-Br(p) V	1685	1630	9,67s	8,96s	7,38d	7,66d
N-C_6H_4-OH(p) VI	1660	1625	9,66s	8,93s	7,23d	7,63d
N-C_6H_4-NO_2(p) VII	1670	1625	9,76s	9,23s	7,04d	7,68d
N-C_6H_4-OCH_3(p) VIII	1680	1630	9,66s	8,93s	7.30d	7,64d
N-C_6H_4-SO_2-NH_2(p) IX	1670	1635	8,12s*	8,16s	7,23d	7,37d

* Spectrul RMN efectuat la 200 MHz

Pe lângă o serie de benzi de absorbție caracteristice nucleelor aromatice din structura compușilor sintetizați, s-au identificat și benzi de absorbție ale substituenților aflați în molecula azometinelor II-IX. La compusul VII caracteristice sunt și frecvențele vibrațiilor de valență νNO_2 la 1350 cm^{-1}, 1530 cm^{-1}. La azometina VIII, la 1150 cm^{-1} apare vibrația grupei metoxi , iar la compusul IX se constată existența unor benzi de absorbție la 1130 cm^{-1} și 1350 cm^{-1} atribuite vibrațiilor din grupa sulfonamidică. Aceste valori, concordate cu datele de literatură, confirmă structura compușilor sintetizați [14].

Principalele semnale din spectrele RMN sunt date în tabelul 2. În cazul 5-formilprotocatehaldehidei semnalele protonilor din cele două grupe formil apar ca singleți la δ=10,27 ppm și 9, 76 ppm atribuindu-se valoarea cea mai mare protonului din grupa aldehidică aflată în poziția orto față de OH. Aceste valori sunt comparabile cu cele ale 5-formilvanilinei și vanilinei [9,15,16]. În cazul azometinelor sintetizate, principalele semnale din spectrele RMN sunt prezentate în tabelul 2. Pe lângă semnalele indicate se

constată existența în domeniul δ=7-8,1 ppm a protonilor aromatici din nucleul fenilenic al moleculei. Mai apar unele semnale ale substituenților grefați pe nucleul fenilenic. De exemplu, la azometinele III și IV singletul δ=2,33 ppm, respectiv 2,40 ppm este caracteristic protonilor din grupa metil, iar la azometina VIII, δ=3,84 ppm, pentru grupa metoxi. La compusul IX, în spectru, se evidențiază un singlet larg δ=7,60 ppm (2H, NH_2). De asemenea, s-a efectuat și ^{13}C-RMN. Sunt indicate următoarele semnale δ(ppm)=118,1; 118,9; 119,5; 129,5; 138,4; (semnale pentru C_6H_2); 114,8; 131,7; 135,9; 153,8 (semnale pentru -C_6H_4-); 178,3(CH=N); 182,5(CH=O).

Aceste valori confirmă structura moleculară a produșilor sintetizați - compuși cu posibilă activitate antimicrobiană.

Ținând seama că substanțele de tipul sulfonamidelor sunt utilizate ca inhibitori specifici ai anhidrazei carbonice (AC-zinc-enzimă prezentă în toate organismele vii), s-a testat această acțiune și în cazul azometinei IX. Este cunoscut faptul că inhibitorii de tipul sulfonamidelor sunt utilizați în scopuri terapeutice fiind activi la vindecarea unor boli ca glaucom, edem, ulcer gastric [17]. Rezultatele testării enzimatice au dovedit că azometina IX se comportă ca un inhibitor față de izozimele AC I, II și IV. Față de AC I și II, azometina IX este mai activă decât sulfanilamida [12].

Concluzii

- În reacția 5-formilprotocatehaldehidei cu cantități echimoleculare de amine aromatice s-au sintetizat azometinele II-IX.
- Compușii sintetizați au fost caracterizați prin spectre IR și RMN.
- Azometina IX este un inhibitor al anhidrazei carbonice (AC I, II și IV).

Bibliografie

1. KOVENMAN I.M., Organiceskie reagentîvneorganiceskom analize, Khimia Moscova, 1980
2. SAHN, K., BEHERA, R.K., RATNARK, R.C., NAYAK, A. și BEHERA G.B., Indian J. Chem.Sect. B., 18B, 1979, p. 5579
3. DASH, B., PATRA, M. și PRAHARA, J.S., Indian J. Chem., Sect. B. 19B, 1980, p. 894
4. PATEL, S.V., VASAVADA, J.N. și JOSHI, G.B., J. Indian Chem. Soc., **61**, 1984, p. 560; Chem. Abstr. **102**, 1985, 149157 p
5. SCHEEHAN, L. și GRENDA, V.J., J. Amer. Chem. Soc., **84**, 1962, p. 2417
6. MATHUR, R.P., PRADHAN, V. și MATHUR, P., Rev. Roum. Chim., **38**, nr. 12, 1993, p. 1431
7. FREEMAN, D.C., J. Amer. Chem. Soc., **78**, 1956, p. 2678
8. CHINNUSAMY, V., MATHUSAMY, G. și NATARAJAN, K., Synth. React. Inorg., Met-Org. Chem., **24**, nr. 4, 1994,p. 561; Chem. Abstr. **121**, 1994, 25561
9. MAIOR. O. și NICOLAE, A., Rev. Chim. (București), **41**, 1990, p. 119
10. FAVRE, C., Helv. Chim. Acta, **36**, 1953, p. 712
11. FREUDENBERG, K., KLINK, F., Chem. Ber., **73B**, 1940, p. 1369
12. SUPURAN, C.T., NICOLAE, A. și POPESCU, A., Eur. J. Med. Chem., **31**, 1996, p. 431
13. HUNSBERGER, I.M., J. Amer. Chem. Soc., **72**, 1950, p. 5626
14. AVRAM, M. și MATEESCU, Gh.D., Spectroscopia în infraroșu. Aplicații în chimia organică. Ed. Tehnică Buc. 1966, p. 368
15. NICOLAE, A. și MAIOR, O., Rev. Chim. (București), **41**, 1990, p. 223
16. NICOLAE, A., MAIOR, O., DRĂGHICI, C. și CRÂNGUȘ, N., Rev. Chim. (București), **46**, 1995, p. 13
17. PUȘCAȘ, I. și SUPURAN, C.Y., "Anhidraza carbonică și modularea proceselor fiziologice și patologice în organism - Ed. Helicon, Timișoara, 1994, p. 29

Intrat în redacție : 31.VII.1996

HORIA PAVEN

Interacțiuni de cuplaj și reguli de selecție morforeologice în compozite binare solide cu comportare vâscoelastică liniară

III. Cuplajul Nielsen

C.Z.: 541.64

By using Nielsen's method to evaluate the rheological response of solid binary composite with co-continuous phases in the realm of linear viscoelastic behaviour, the selection rules providing the allowed and forbidden rheological states, respectively, for well defined morpho-rheological interactions are established.

Identificarea și descrierea fenomenologică a interacțiunilor de cuplaj și a regulilor de selecție, corespunzătoare diferitelor clase de compozite caracterizate prin tipuri morfologice sensibil diferențiate, prezintă în mod firesc particularități principiale care pot fi abordate consecvent utilizând metoda obținerii legilor de comportare prin utilizarea tehnicii operatorilor reologici diferențiali [1-4].

În cazul compozitelor binare cu faze co-continue, legile de amestec pentru proprietățile reologice reflectă într-un mod bine definit particularitățile morfologice intrinseci, legea de amestec Nielsen propusă în acest context, [5-11], remarcându-se atât prin disponibilitatea de aprofundare a anlizei în sensul evidențierii aspectelor relevante ale interacțiunilor morfologice, cât și în privința posibilității extinderii la modele mai complexe de comportare reologică.

Interacțiunile morforeologice caracteristice compozitelor cu morfologie co-continuă nu pot fi, evident, reduse exclusiv la interacțiuni directe de tip fundamental - Π, respectiv - Σ, însă există posibilitatea unei evaluări adecvate prin considerarea unui cuplaj global specific între un "bloc" fundamental și respectiv "celulele" corespunzătoare componenților. Astfel, se realizează o modelare principial consecventă a stării reologice rezultante a compozitului cu componenți cu comportare de solid vâscoelastic liniar.

Cuplajul morforeologic Nielsen

Starea reologică, în cazul comportării de solid vâscoelastic liniar, se poate descrie printr-o ecuație reologică de ordinul (m n) de forma generală [1]

$$P\sigma = Q\varepsilon \qquad (1)$$

Corespunzător, pentru compozitul binar *a/b* se consideră cunoscuți operatorii P_a, Q_a și respectiv P_b, Q_b ai componenților, precum și fracțiile de volum v_a, v_b.

Răspunsul reologic global al compozitului este determinat de starea sa reologică care reflectă, în esență, corelația, controlată morfologic, dintre variabilele reologice naturale ale compozitului și cele ale componenților. De fapt, aceste corelații exprimă distribuția spațială specifică a "liniilor de forță mecanice" în compozit. Desigur, în cazul fazelor co-continue, o parte a liniilor de forță se distribuie în fiecare component, restul acționând concomitent asupra ambilor componenți. În consecință, este firesc să se admită că, la un prim nivel, se manifestă un cuplaj morforeologic direct de tip fundamental-Σ, în rest fiecare component răspunzând independent la solicitarea externă. În plus, la un nivel superior, se manifestă un cuplaj global, de tip Π, al "blocului" Σ menționat și a "celulelor" *a* și respectiv *b*, efectele fiind ponderate prin intermediul unor fracții de volum aparente, care se exprimă în funcție de fracțiile de volum propriu-zise.

Dr.fiz. HORIA PAVEN, Centrul de Cercetări Materiale Plastice ICECHIM, București

Cuplajul Nielsen (N) se caracterizează, prin urmare, prin ecuațiile reologice [3]

$$\begin{aligned} P_a\sigma_a &= Q_a\varepsilon_a \\ P_b\sigma_b &= Q_b\varepsilon_b \\ (v'_aP_aQ_b + v'_bP_bQ_a)\sigma_{(\Sigma)} &= Q_aQ_b\varepsilon_{(\Sigma)} \end{aligned} \tag{2.1}$$

unde $\sigma_{(\Sigma)}$,$\varepsilon_{(\Sigma)}$ sunt variabilele reologice naturale corespunzătoare stării reologice a blocului fundamental - Σ, iar v'_a, v'_b reprezintă fracții de volum aparente. În final, rezultatul considerării cuplajului global de tip Π al stărilor reologice descrise de ecuațiile reologice (2.1) se exprimă prin operatorii reologici caracteristici cuplajului N

$$\begin{aligned} P_{(N)} &= v'_aP^2_aP_bQ_b + v'_bP_aP^2_bQ_a \\ Q_{(N)} &= r_{ab}P^2_aQ^2_b + s_{ab}P^2_bQ^2_a + t_{ab}P_aP_bQ_aQ_b \end{aligned} \tag{2.2}$$

în care parametrii morfologici r_{ab}, s_{ab} și t_{ab} depind de fracțiile de volum aparente, conform relațiilor

$$r_{ab} = v'_av''_b\,,\ s_{ab} = v''_av'_b,$$
$$t_{ab} = v'_av''_a + v'_bv''_b + v'_a + v''_a$$

iar fracțiile de volum propriu-zise sunt :

$$v_a = v'_a+v''_a\,,\ v_b = v'_b + v''_b.$$

Având în vedere forma (2.2) a operatorilor reologici rezultă [3]

$$P_{(N)}(a/b) = P_{(N)}(b/a),\ Q_{(N)}(a/b) = Q_{(N)}(b/a) \tag{2.3}$$

Așadar, în virtutea caracterului simetric al operatorilor reologici $P_{(N)}$, $Q_{(N)}$ în raport cu permutarea componenților, se evidențiază o invarianță morforeologică specifică, starea reologică și deci răspunsul reologic al compozitului binar fiind independent de operația de particularizare a componenților. În plus, se remarcă dependențe diferențiate ale operatorilor reologici ai compozitului de compoziție și parametrii morfologici. Astfel, $P_{(N)}$ este afectat exclusiv de un singur tip de fracții de volum aparente, în timp ce $Q_{(N)}$ exprimă dependențe mai complexe. În sfârșit, caracterul global Π al cuplajului N se reflectă corespunzător în forma legii de amestec pentru modulul reologic

$$\mathcal{M}_{(N)} = v''_a\mathcal{M}_a+v''_b\mathcal{M}_b + (v'_a+v'_b)\mathcal{M}_a\mathcal{M}_b / (v'_a\mathcal{M}_b+v'_b\mathcal{M}_a) \tag{2.4}$$

Forma legii de amestec trebuie utilizată ținând seama de variabilele reofizice care precizează modulul de vâscoelasticitate, tipul reprezentării-timp, temperatură sau frecvență, temperatură - determinând particularitățile relației (2.4). Astfel, chiar și în cazul evaluării caracteristicilor reodinamice, când, în virtutea faptului că modulul reologic se exprimă nemijlocit în funcție de parametrii reologici, rezultă legi de amestec sensibil diferențiate pentru diferiți parametri reologici. Pentru evaluarea contribuției acestor dependențe se impune, mai întâi, clarificarea caracterului variației diferiților parametri reologici. Pe baza acestor date este posibilă, în principiu, interpretarea răspunsului global al compozitului, ca reflectare a interacțiunii de cuplaj.

Reguli de selecție morforeologice

Folosirea estimatorilor de ordin ai ecuației reologice (m n) oferă posibilitatea identificării, pe baza expersiilor operatorilor reologici ai compozitului, a regulilor de selecție specifice cuplajului morforeologic N caracteristic compozitelor cu faze co-continue.

Interacțiunile de cuplaj morfo-reologic, corespunzătoare diferitelor nivele de interacțiune implicate, sunt descrise conform reprezentărilor

$$a^{n_a}_{m_a} + b^{n_b}_{m_b} \xrightarrow{(\Sigma)} (a/b)^{n_{(\Sigma)}}_{m_{(\Sigma)}} \tag{2.5.1}$$

și respectiv:

$$a^{n_a}_{m_a} + b^{n_b}_{m_b} + (a/b)^{n_{(\Sigma)}}_{m_{(\Sigma)}} \xrightarrow{(\Pi)} (a/b)^{n_{(N)}}_{m_{(N)}} \tag{2.5.2}$$

astfel încât, în final, rezultă:

$$a^{n_a}_{m_a} + b^{n_b}_{m_b} \xrightarrow{(N)} (a/b)^{n_{(N)}}_{m_{(N)}} \qquad (2.5.3)$$

unde "numerele reologice" $m_{(N)}$ și $n_{(N)}$ definesc ordinul stării reologice a compozitului.

Ținând seama de experesiile (2.2) ale operatorilor reologici se obține:

$$m_{(N)} = max \cdot (m'_{(N)}, m''_{(N)})$$
$$n_{(N)} = max \cdot (n'_{(N)}, n''_{(N)}, n'''_{(N)}) \qquad (2.6)$$

unde:

$$m'_{(N)} = 2m_a + m_b + n_b \quad , \quad m''_{(N)} = m_a + 2m_b + n_a$$
$$n'_{(N)} = 2m_a + 2n_b \quad , \quad n''_{(N)} = 2m_b + 2n_a \qquad (2.6')$$
$$n'''_{(N)} = m_a + m_b + n_a + nb_b$$

Regulile de selecție (2.6), (2.6') exprimă astfel, sub o formă cantitativă explicită, rezultatul reacției morforeologice (2.5.3) de generare a stării reologice a compozitului binar *a/b*. Se observă, în virtutea satisfacerii condiției

$$a^{n_a}_{m_a} + b^{n_b}_{m_b} \overset{(N)}{=} b^{n_b}_{m_b} + a^{n_a}_{m_a}$$

existența unei echivalențe complete din punctul de vedere al contribuției stărilor reologice ale componenților la generarea stării reologice a compusului.

Ținând seama de regulile de selecție menționate, se pot identifica valorile coericienților de cuplaj $(N)_i$ (tabelul 1), care caracterizează nemijlocit interacțiunea de cuplaj *N*, în virtutea unor relații de forma

$$m,n = (N)_1 m_a + (N)_2 m_b + (N)_3 n_a + (N)_4 n_b \qquad (2.7)$$

Tabelul 1

$(N)_i$	m_a	m_b	n_a	n_b
m'	2	1	0	1
m''	1	2	1	0
n'	2	0	0	2
n''	0	2	2	0
n'''	1	1	1	1

Stări reologice permise și interzise

În scopul evidențierii explicite a modului de generare a valorilor corespunzătoare numerelor reologice ale compozitului în raport cu numerele reologice ale componenților, se consideră pentru componenți cazuri bine cunoscute de modele reologice. Astfel, pentru comportarea de solid viscoleastic linear, se au în vedere stările reologice.

- Hooke, $\{H\}$ - (m=0, n=0);

- Kelvin - Voigt, $\{KV\}$ - (m=0, n=1);
- Zener, $\{Z\}$ - (m=1, n=1)';
- Alfrey, $\{A\}$ - (m=1, n=2);
- Brankov, $\{B\}$ - (m=2, n=2).

Ținând seama de proprietățile de simetrie (2.3) ale operatorilor reologici $P_{(N)}$, $Q_{(N)}$, rezultă că cele 5x5=25 cazuri posibile se reduc, de fapt, la 15 cazuri distincte. Evidențierea în tabelul 2 a tuturor cazurilor este utilă pentru analiza comparativă în cazul în care operatorii reologici nu se bucură de o astfel de proprietate de invarianță morfologică (de exemplu cuplajul Takayanagi-Kawai).

Prin luarea în considerare a spectrului alcătuit din cele cinci stări reologice de bază menționate se identifică stările reologice permise ale compozitului, ca rezultat al cuplajului de interacțiune N, precizându-se numărul de stări posibile, respectiv distincte (în funcție de tipul stărilor componenților). Astfel, se constată existența unei singure stări (0 0)- în cazul compozitului $\{H\}$ / $\{H\}$; a trei stări posibile (1 2) - compozitele $\{H\}$ / $\{KV\}$, $\{KV\}$ / $\{H\}$ și $\{KV\}$ / $\{KV\}$, dintre care două sunt distincte; a două stări (2 2)- compozitele $\{H\}$ / $\{Z\}$ și $\{Z\}$ / $\{H\}$, una fiind distinctă; a 6 stări reologice de ordinul (3 4)- compozitele $\{H\}$ / $\{A\}$, $\{A\}$ / $\{H\}$, $\{KV\}$ / $\{Z\}$. $\{Z\}$ / $\{KV\}$, $\{KV\}$ / $\{A\}$ și $\{A\}$ / $\{KV\}$, trei stări fiind distincte; a trei stări reologice (4 4)- compozitele $\{H\}$ / $\{B\}$, $\{B\}$ / $\{H\}$ și $\{Z\}$ / $\{Z\}$, din care două sunt distincte; cinci stări reologice de ordinul (5 6)-compozitele $\{KV\}$ / $\{B\}$, $\{B\}$ / $\{KV\}$, $\{Z\}$ /$\{A\}$, $\{A\}$/ $\{Z\}$și $\{A\}$ / $\{A\}$, trei stări fiind distincte; a două stări reologice (6 6)-compozitele $\{Z\}$ / $\{B\}$ și $\{B\}$ / $\{Z\}$, una fiind distinctă; a două stări de ordinul (7 8)-compozitele $\{A\}$ / $\{B\}$ și $\{B\}$ / $\{A\}$, dintre care una este distinctă și respectiv o stare reologică (8 8)-compozitul $\{B\}$ / $\{B\}$.

În plus, se remarcă existența a 8 stări reologice interzise, corespunzător ordinelor (0 1), (1 2), (2 3), (3 3), (4 5), (5 5), (6 7) și (7 7), consecință nemijlocită a regulilor de selecție caracteristice cuplajului N.

Pe de altă parte, se observă că efectele reologice sunt de regulă de tip calitativ, cu excepția componenților aflați în stări reologice (0 0)- când interacțiune de cuplaj duce la o stare reologică de același ordin.

În sfârșit, este remarcabil faptul că morfologia specifică fazelor co-continue determină, de regulă, o complexitate superioară a stării reologice a compozitului comparativ cu situația compozitului format dintr-o fază continuă și o fază dispersă (cuplajul Takayanagi-Kawai). Totuși, se remarcă similitudini calitative interesante pentru cazurile 1,3,5,7,9 și 10 când, cu excepția compozitelor $\{H\}$ / $\{H\}$ și respectiv $\{KV\}$ / $\{KV\}$ - cazurile 1 și 10, în care ambii componenți se află în stări reologice de același tip - starea reologică a componentului dispers este de tip elastic -H.

Tabelul 2

Nr. crt.	Compozit	m_a	n_a	m_b	n_b	$m'_{(N)}$	$m''_{(N)}$	$n'_{(N)}$	$n''_{(N)}$	$n'''_{(N)}$	$m_{(N)}$	$n_{(N)}$
1	H/H	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	H/KV	0	0	0	1	1	0	2	0	1	1	2
3	KV/H	0	1	0	0	0	1	0	2	1	1	2
4	H/Z	0	0	1	1	2	2	2	2	2	2	2
5	Z/H	1	1	0	0	2	2	2	2	2	2	2
6	H/A	0	0	1	2	3	2	4	2	3	3	4
7	A/H	1	2	0	0	2	3	2	4	3	3	4
8	H/B	0	0	2	2	4	4	4	4	4	4	4
9	B/H	2	2	0	0	4	4	4	4	4	4	4
10	KV/KV	0	1	0	1	1	1	2	2	2	1	2
11	KV/Z	0	1	1	1	2	3	2	4	3	3	4

(tabelul 2, continuare)

Nr. crt.	Compozit	m_a	n_a	m_b	n_b	$m'_{(N)}$	$m''_{(N)}$	$n'_{(N)}$	$n''_{(N)}$	$n'''_{(N)}$	$m_{(N)}$	$n_{(N)}$
12	Z/KV	1	1	0	1	3	2	4	2	3	3	4
13	KV/A	0	1	1	2	3	3	4	4	4	3	4
14	A/KV	1	2	0	1	3	3	4	4	4	3	4
15	KV/B	0	1	2	2	4	5	4	6	5	5	6
16	B/KV	2	2	0	1	5	4	6	4	5	5	6
17	Z/Z	1	1	1	1	4	4	4	4	4	4	4
18	Z/A	1	1	1	2	5	4	6	4	5	5	6
19	A/Z	1	2	1	1	4	5	4	6	5	5	6
20	Z/B	1	1	2	2	6	6	6	6	6	6	6
21	B/Z	2	2	1	1	6	6	6	6	6	6	6
22	A/A	1	2	1	2	5	5	6	6	6	5	6
23	A/B	1	2	2	2	6	7	6	8	7	7	8
24	B/A	2	2	1	2	7	6	8	6	7	7	8
25	B/B	2	2	2	2	8	8	8	8	8	8	8

Concluzii

Aprofundarea analizei legilor de comportare reologică în cazul compozitelor polimerice binare cu faze co-continue permite identificarea regulilor de selecție care controlează starea reologică a compozitului cu componenți cu comportare vâscoelastică liniară.

Interpretarea răspunsului reologic al compozitului, ca rezultantă a interacțiunii de cuplaj a stărilor reologice ale componenților, duce, în mod natural, la definirea numerelor reologice care precizează starea compozitului, respectiv obținerea coeficienților de cuplaj caracteristici.

Dezvoltarea abordării fenomenologice neconvenționale a proceselor morforeologice în sistemele compozite binare, aparținând unor clase morfologice bine definite, determină un potențial superior al acesteia comparativ cu abordările tradiționale, legile de amestec pentru diferite mărimi reologice relevante fiind completate cu legile de amestec pentru parametrii reologici, iar regulile de selecție corespunzătoare clarifică modul de generare a stărilor reologice permise, respectiv identificarea stărilor reologice interzise.

Bibliografie

1. PAVEN, H. și DOBRESCU, V., Polymer Bulletin, Berlin, **2**, 1980, p. 727
2. PAVEN, H. și DOBRESCU, V., Rev. Chim., **32**, nr. 6, 1981, p. 530,; Internat. Chem. Eng., **34**, nr. 1, 1994, p. 127
3. PAVEN, H. și MIHU, V.P., Rev. Chim. (București), **44**, nr. 12, 1993, p. 1046
4. PAVEN, H., Rev. Chim. (București),**47**, nr. 7, 1996, p. 636
5. PAVEN, H., Rev. Chim. (București), **47**, nr. 10, 1996, p.922
6. NIELSEN, L.E., Proc. VII-th International Congress on Rheology, Klason C., Kubat J., (eds), Tages-Anzeiger / Regina Druck, Zürich, 1976 m p. 550
7. NIELSEN, L.E., J. Appl. Polym. Sci., **21**, 1977, p. 1579
8. LIPATOV, YU.S., ROSOVISKY, V.F. și MASLAK, YU, V., J. Appl. Polym. Sci., **27**, 1982, p. 4451
9. LIPATOV, YU, S., Meh. Komp. Mater., **5**, 1983, p. 771
10. LIPATOV, YU, S., ROSOVISKY, V.F., MASLAK, YU.V. și ZAHARENKO, S.A., Meh. Komp. Mater, **4**, 1985, p. 692
11. LIPATOV, YU,S. (ed), Fiziko-himia mnogokomponentnîh polimernîh sistem, Naukova Dumka, Kiev, 1986

Intrat în redacție: 19 I 1996

VASILE TEŞCAN
GHEORGHE DUMITRAŞCU
ION ONUŢU
DANIELA APOSTOL
DAN MANDALOPOL

Estimarea curbelor de distilare STAS a amestecurilor de benzine

C.Z.: 665.521.2

Different blending equations are used to obtain accurate values for important properties of gasoline mixtures: octane, ASTM distillation and Rvp. Sofisticated estimnation methods, but easy using computer programs, can be useful.

Dintre proprietăţile speciale ce caracterizează fracţiunea petrolieră complexă care este benzina, mai importante sunt cifra octanică, distilarea STAS şi presiunea de vapori Reid. Cunoaşterea valorilor acestor proprietăţi este importantă în diverse sectoare de activitate aferente prelucrării hidrocarburilor, precum proiectarea rafinăriilor de petrol, exploatarea proceselor de prelucrare a petrolului, fabricarea benzinelor comerciale prin amestecul mai multor benzine de provenienţe diferite etc. [1,2].

De o complexitate deosebită este curba de distilare STAS care reprezintă variaţia temperaturii convenţionale de distilare cu procentul volum distilat, obţinută experimental în condiţii şi cu aparatură standardizate [3], sau estimată pe baza cunoaşterii altui tip de curbă de distilare a fracţiunii respective sau a unei analize de compoziţie [4].

Necesitatea estimării curbei de distilare STAS a amestecurilor de benzine derivă fie din faptul că se face o previziune, fie din necesitatea de a reduce efortul experimental şi deci cheltuielile aferente scopului urmărit. Dacă cifra octanică şi presiunea de vapori sunt reprezentate printr-o valoare unică pentru fracţiunea studiată, curba de distilare poate fi redată, cu aproximaţie, printr-un număr finit de puncte, fiecare reprezentând temperatura la care distilă un anumit procent al fracţiunii petroliere sau invers. Fiecare dintre aceste puncte ale curbei de distilare reprezintă o proprietate distinctă ce trebuie estimată pentru o fracţiune de benzină sau pentru un amestec de benzine.

Aspecte teoretice

Temperaturile la care distilă anumite procente, $t_{v\%}$, pe curba de distilare STAS (de exemplu $t_{5\%}$, $t_{10\%}$, $t_{30\%}$, $t_{50\%}$, $t_{70\%}$, $t_{90\%}$), a unui amestec de benzine, nu sunt direct proporţionale cu ponderea în amestec a fiecărei benzine, adică relaţia $t_{v\%} = \Sigma t_{v\%i} \cdot x_i$ nu se verifică. S-a propus "corectarea" acestei abateri prin introducerea unor termeni care sunt funcţie de un coeficient de interacţiune binară, $b_{i,j}$ şi de ponderea în amestec a celor doi componenţi [1]. Astfel, pentru un amestec binar:

$$t_{v\%} = \sum_{i=1}^{2} t_{v\%\,i} \cdot x_i + b_{1,2} \cdot x_1 \cdot x_2 \qquad (1)$$

Pentru un amestec ternar:

$$t_{v\%} = \sum_{i=1}^{3} t_{v\%\,i} \cdot x_i + b_{1,2} \cdot x_1 \cdot x_2 + b_{1,3} \cdot x_1 \cdot x_3 + b_{2,3} \cdot x_2 \cdot x_3 \qquad (2)$$

Prof.dr.ing. VASILE TEŞCAN, conf.dr.ing. GHEORGHE DUMITRAŞCU, ing. ION ONUŢU şi dr.ing.DANIELA APOSTOL, Universitatea Petrol-Gaze Ploieşti; conf.dr.ing. DAN MANDALOPOL, Universitatea Ovidius, Constanţa

Relația generală, pentru un amestec de n benzine, va fi:

$$t_{v\%} = \sum_{i=1}^{n} t_{v\%\,i} \cdot x_i + \sum_{1 \le i < j}^{n} b_{i,j} \cdot x_i \cdot x_j \qquad (3)$$

Se remarcă faptul că un coeficient de interacțiune binară, $b_{i,j}$, este valabil pentru estimarea temperaturii de distilare pentru un procent volum distilat, v dat. De asemenea, se consideră că el este valabil pentru orice amestec constituit din cei doi componenți (x_1, x_2; $x_1 + x_2 = 1$). În figura 1 este reprezentată grafic, pentru un amestec binar (A,B), metodologia de estimare pentru $t_{50\%}$.

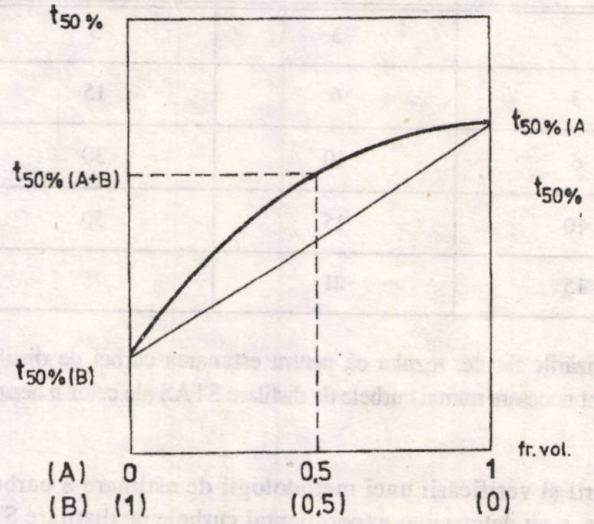


Fig. 1. Corelația $t_{x\%}$ - $b_{1,2}$ pentru un amestec binar

Deși coeficientul de interacțiune $b_{A,B}$ este același pentru orice amestec (A,B) "corecția" este diferită datorită variației produsului $x_A \cdot x_B$, care este maxim pentru $x_A = 0,5$ și $x_B = 0,5$.

Este ușor de observat că numărul minim de determinări experimentale, în vederea determinării unui coeficient de interacțiune binară, este de 3, conform ecuației (1): distilarea STAS a fiecărei benzine și o distilare STAS pentru un amestec, de exemplu $x_A = 0,5$ și $x_B = 0,5$. Pentru un amestec de n componenți, numărul de determinări experimentale minim este de $n + \frac{n(n-1)}{2}$. De asemenea, numărul de coeficienți de interacțiune binară necesari a fi determinați pentru un amestec de n componenți în vederea estimării temperaturii la care distilă un anumit procent distilat, v, este de: $\frac{n(n-1)}{2}$. În tabelul 1 se poate urmări creșterea numărului de coeficienți $b_{i,j}$ și a numărului de determinări experimentale, cu numărul de benzine ale amestecului, n. Dacă dorim construirea curbei STAS utilizând m puncte (m% volum distilate), valorile considerate mai sus, se multiplică cu m. De exemplu, pentru $m = 5$ ($t_{10\%}$, $t_{30\%}$, $t_{50\%}$, $t_{70\%}$, $t_{90\%}$) (tabelul 1).

Așa cum au remarcat și alți autori [5], efortul de a estima anumite proprietăți pe baza coeficienților de interacțiune binară este mare și, mai mult, se consideră că simetria adoptată în conformitate cu ecuația (1) nu este totdeauna verificată.

Curba punctelor reale de fierbere (PRF) a amestecurilor complexe de hidrocarburi (fracțiuni petroliere), dă indicațiile cele mai apropiate de realitate privind compoziția amestecului în cauză. Cele n benzine, ce trebuie amestecate, precum și diverse amestecuri ale acestora se pot considera a fi constituite din aceiași pseudocomponenți cu ponderi corespunzătoare în conformitate cu curbele PRF ale fracțiunilor complexe menționate.

În consecință, cunoscând curbele PRF ale benzinelor, ce participă la constituirea unor amestecuri, precum și ponderea acestora în amestec (x_1, x_2, x_3, ..., x_n) se pot constitui, relativ ușor, curbele PRF ale acestor amestecuri. După cum se știe, interconversia între curbele de distilare PRF și STAS se poate face cu o acuratețe satisfăcătoare utilizând diverse metode (Edmister, API, Edmister - Okamoto etc.) [4, 6].

Tabelul 1

NUMĂRUL COEFICIENȚILOR b_{ij} ȘI AL DETERMINĂRILOR EXPERIMENTALE

Număr componenți, n	Pentru un % volum, v		Pentru m puncte ale curbei	
	Număr coeficienți b_{ij} $b_{ij} = \frac{n(n-1)}{2}$	Număr determinări experimentale $n + \frac{n(n-1)}{2}$	Număr coeficienți b_{ij} $m \cdot \frac{n(n-1)}{2}$	Număr determinări experimentale $m(n + \frac{n(n-1)}{2})$
2	1	3	5	15
3	3	6	15	30
4	6	10	30	50
5	10	15	50	75
6	15	21	75	105

Pornind de la precizările făcute, rezultă că pentru estimarea curbei de distilare STAS a unui amestec constituit din n benzine, sunt necesare numai curbele de distilare STAS ale celor n benzine ce participă la amestec.

Partea experimentală

În vederea aplicării și verificării unei metodologii de estimare a curbelor de distilare STAS a amestecurilor de benzine, s-au determinat experimental curbele de distilare STAS pentru un număr de patru benzine *A*, *B*, *C* și *D*, precum și pentru patru amestecuri ale acestora: două amestecuri binare (50% vol. *A* + 50% vol. *B*; 80% vol. *A* + 20% vol. *B*), un amestec ternar (70% vol. *B* + 15% vol. *C* + +15% vol. *D*) și un amestec format din cei patru componenți de bază (40% vol. *A* + 50% vol. *B* + 5% vol. *C* + 5% vol. *D*).

În tabelul 2 se prezintă, pentru comparație, valorile experimentale și cele calculate ale temperaturilor la care distilă 10, 30, 50, 70, 90 și 95% volum pe curba STAS pentru amestecurile menționate mai sus.

În figurile 2-5 sunt prezentate curbele calculate și punctele corespunzătoare procentelor menționate obținute experimental. Se observă o bună concordanță între valorile experimentale și cele obținute prin calcul.

Tabelul 2

VALORI EXPERIMENTALE ȘI CALCULATE
ALE TEMPERATURILOR DE DISTILARE PENTRU AMESTECURI DE BENZINE

Nr. crt.	t_v %	80%*A* + 20%*B*		50%*A* + 50%*B*		70%*B*+15%*C*+15%D		40%*A*+50%*B*+5%*C*+5%*D*	
		t exp.	*t* calc.	*t* exp.	*t* calc.	*t* exp.	*t* calc.	*t* exp.	*t* calc.
1	$t_{10\%}$	71,0	70,7	63,5	62,2	58,0	56,2	59,0	61,9
2	$t_{30\%}$	83,5	84,5	82,5	82,7	89,0	88,9	84,0	84,5
3	$t_{50\%}$	95,0	94,5	99,0	97,3	119,0	117,0	103,0	101,3
4	$t_{70\%}$	109,0	109,8	119,0	118,2	152,0	150,2	126,0	125,4
5	$t_{90\%}$	143,0	145,4	165,0	163,5	183,0	183,2	170,0	169,9
6	$t_{95\%}$	169,0	167,2	187,0	185,9	198,0	199,4	189,0	190,5

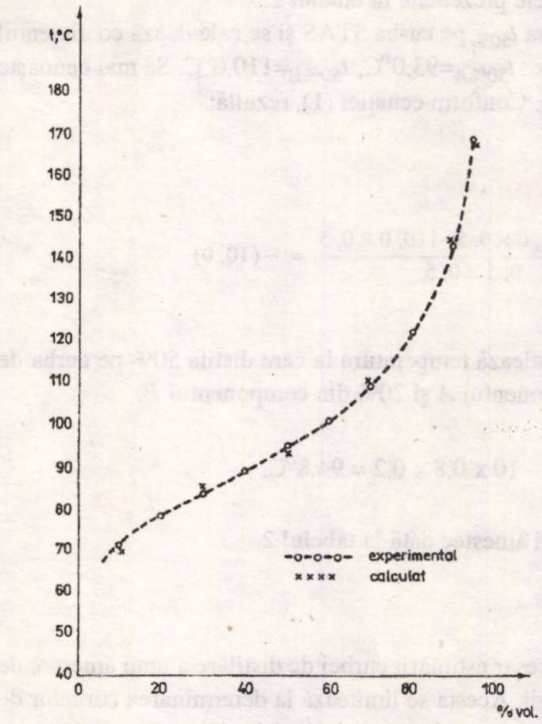


Fig. 2. Curba de distilare STAS pentru amestecul binar 80% vol. A + 20% vol. B

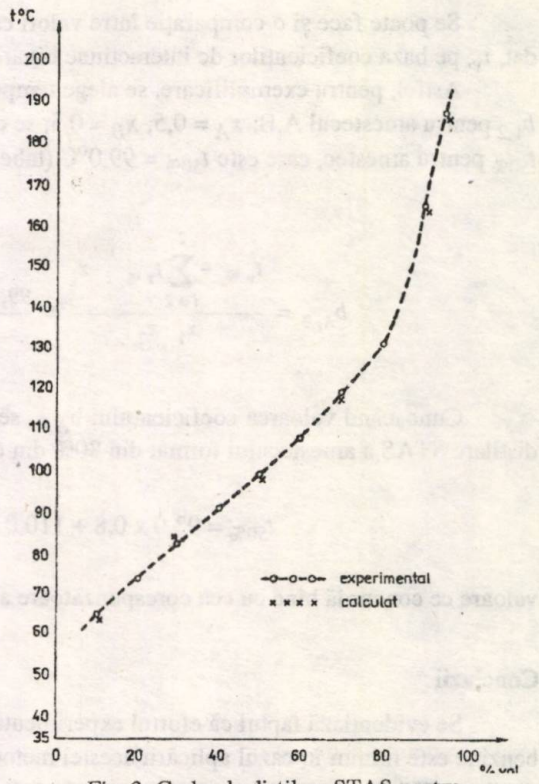


Fig. 3. Curba de distilare STAS pentru amestecul binar 50% vol. A + 50% vol. B

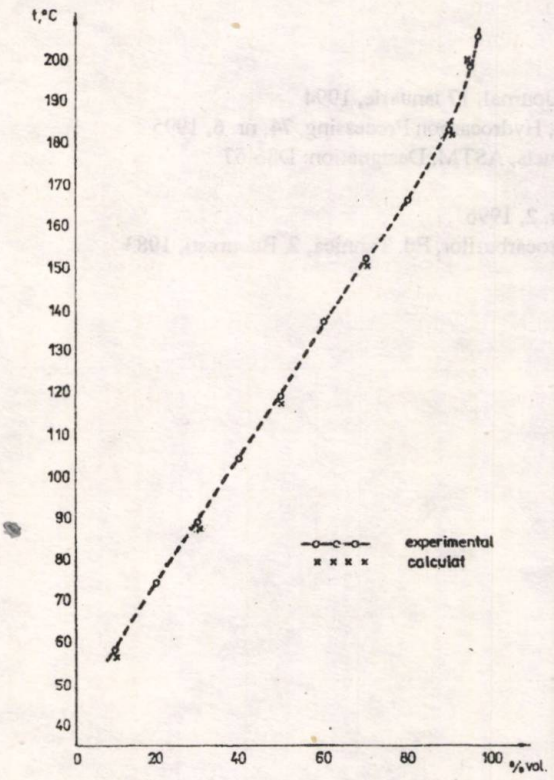


Fig. 4. Curba de distilare STAS pentru amestecul ternar 70% vol. B + 15% vol. C + 15% vol. D

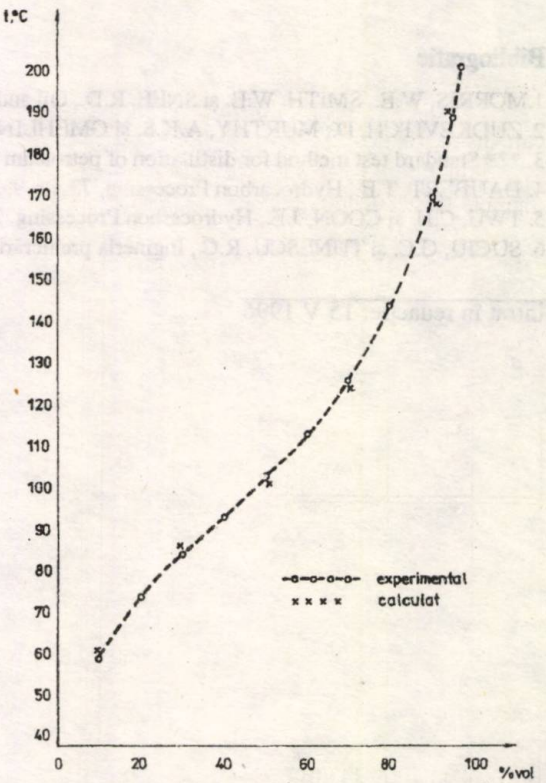


Fig. 5. Curba de distilare STAS pentru amestecul a patru componenți: 40% vol. A + 50% vol. B + 5% vol. C + 5% vol. D

Se poate face și o comparație între valori calculate ale temperaturii la care distilă un anumit volum dat, t_v, pe baza coeficienților de interacțiune binară și cele prezentate în tabelul 2.

Astfel, pentru exemplificare, se alege temperatura $t_{50\%}$ pe curba STAS și se calculează coeficientul $b_{1,2}$ pentru amestecul A,B; $x_A = 0,5$; $x_B = 0,5$; se cunosc: $t_{50\%A}$=93,0°C, $t_{50\%B}$=110,0°C. Se mai cunoaște $t_{50\%}$ pentru amestec, care este $t_{50\%}$ = 99,0°C (tabelul 2). Conform ecuației (1), rezultă:

$$b_{A,B} = \frac{t_{v\,\%} - \sum_{i\neq 2}^{2} t_{v\,\%\ i} \cdot x_i}{x_1 \cdot x_2} = \frac{99,0 - 93,0 \times 0,5 - 110,0 \times 0,5}{0,5 \times 0,5} = -(10,0)$$

Cunoscând valoarea coeficientului $b_{A,B}$, se calculează temperatura la care distilă 50% pe curba de distilare STAS a amestecului format din 80% din componentul *A* și 20% din componentul *B*.

$$t_{50\%} = 93,0 \text{ x } 0,8 + 110,0 \text{ x } 0,2 - 10 \text{ x } 0,8 \text{ x } 0,2 = 94,8°C,$$

valoare ce concordă bine cu cea corespunzătoare acestui amestec dată în tabelul 2.

Concluzii

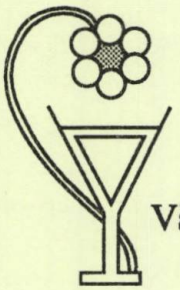
Se evidențiază faptul că efortul experimental necesar estimării curbei de distilare a unui amestec de benzine este minim în cazul aplicării acestei metodologii. Acesta se limitează la determinarea curbelor de distilare STAS a benzinelor care se amestecă. Calculul de estimare, relativ laborios, nu constituie un impediment dacă se recurge la utilizarea unui program de calcul întocmit în acest scop.

Bibliografie

1.MORRIS, W.E., SMITH, W.E. și SNEE, R.D., Oil and gas Journal, 17 ianuarie, 1994
2. ZUDKEVITCH, D., MURTHY, A.K.S. și GMEHLING, J., Hydrocarbon Processing, **74**, nr. 6, 1995
3. *** Standard test method for distillation of petroleum products, ASTM, Designation: D86-67
4. DAUBERT, T.E., Hydrocarbon Processing, **73**, nr. 9, 1994
5. TWU, C.H. și COON, J.E., Hydrocarbon Processing, **75**, nr. 2, 1996
6. SUCIU, G.C. și ȚUNESCU, R.C., Ingineria prelucrării hidrocarburilor, Ed. Tehnică, **2**, București, 1983

Intrat în redacție: 15 V 1996

ÎN ATENȚIA DUMNEAVOASTRĂ



S.C. HOMEOTERAPIE FITOTERAPIE GALENICE S.A.

Str. Intrarea Serelor nr. 2A, sector 4, București
TEL.: 6365904-6363135-3122022
TEL.: 6181434 FAX: 6752808

Vă recomandă noul său produs:

❖ *REDIGEST* ❖

exclusiv natural, conținând armurariu și cuticulă de pipotă, desăvârșit complement alimentar la hrana noastră zilnică, substituent polienzimatic, indicat în:

- **gastrite, duodenite, colite, colicistite;**
- **ulcer gastroduodenal;**
- **tulburări litiazice biliare și renale;**
- **hepatite, ciroze, stări inflamatorii ale ficatului;**
- **alimentații necorespunzătoare;**
- **suferințe și disconfort asociate cu aciditate, acreală sau gust metalic, arsuri, dureri abdominale, balonări, crampe, diaree, constipație, alergii alimentare.**

Tătăneasa (*Symphytum officinale*) (continuare)

Tratamente fitoterapeutice

Formule simple

1 - Nevralgia de trigemen și nevralgia cervico-brahială

- decoct obținut din 5 linguri de rădăcină mărunțită la o cană de apă;
- se aplică cataplasme pe zona dureroasă.

2 - Zona Zoster

- macerat obținut din 150-200 g rădăcină bine mărunțită la 1 l de apă fierbinte, care se lasă în repaos timp de 12 h;
- se folosește pentru spălături și comprese locale.

Asigură un mediu antiseptic și participă la reducerea durerilor, cedarea proceselor inflamatorii și cicatrizarea leziunilor apărute în cazul Zonei Zoster.

3 - Psoriazis

a) decoct obținut prin fierberea timp de 20-30 min a unei linguriță de rădăcină bine mărunțită la o cană de apă;
- se beau 3-4 căni pe zi;

b) decoct obținut din 2 linguriță de rădăcină bine mărunțită la o cană de apă;
- se folosește pentru aplicare de comprese;

c) decoct obținut din 5 linguriță de rădăcină bine mărunțită la 5 l de apă; se strecoară și se adaugă în apa de baie, care trebuie să aibă o temperatură de minim 37°C;
- se fac băi zilnice.

d) macerat obținut și utilizat conform punctului 2.

e) unguent obținut din 20% rădăcină bine mărunțită, amestecată și omogenizată cu vaselină;
- se ung zonele afectate

Au efect decongestiv, antiinflamator și cicatrizant.

În toate cazurile în care se folosește tătăneasa, datorită conținutului de alantoină, care îi conferă o acțiune antimitotică, aceasta are o influență favorabilă în oprirea evoluției tumorilor.

În mod deosebit se are în vedere: sesizarea unor modificări în comportarea obișnuită a stomacului, a intestinului, a vezicii urinare; apariția unor umflături pe sân sau în altă parte a corpului, care, la palpare, sunt dure; răni a căror vindecare trenează; dificultăți frecvente la înghițire; răgușeală nejustificată care persistă; negi sau pete de culoare închisă a căror evoluție marchează schimbări; hemoragii sau scurgeri neobișnuite.

După caz, în astfel de situații, pe lângă alte măsuri care se iau, se recomandă:

a) decoct (de 20-30 min fierbere) obținut din o linguriță de rădăcină bine mărunțită la o cană de apă;
- se beau 4 căni pe zi.

b) tinctură farmaceutică
- se iau de trei ori pe zi câte 10-20 de picături, înainte de mese;

c) decoct obținut din 5 linguri de rădăcină bine mărunțită la o cană de apă;
- se folosește sub formă de comprese aplicate pe răni;

d) amestec de rădăcină bine mărunțită cu apă caldă până la obținerea unui terci păstos, care se întinde pe un tifon și se aplică sub formă de cataplasmă pe suprafețele afectate de pe sân sau piele;
e) alifie, obținută din 30% rădăcină bine mărunțită, conform punctului 3, aliniatul e.

Formule complexe

R.P. - *Gastrită hiperacidă și ulcer gastroduodenal*

- Flori de mușețel (Flores chamomillae) ..... 15 g
- Iarbă de troscot (Herba Polygoni avicularis) ..... 10 g
- Rădăcină de tătăneasă (Radix symphyti) ..... 10 g
  - infuzie obținută din o lingură de amestec la o cană de apă;
  - se beau 2-4 căni calde pe zi.

R.P. *Ulcer gastric*

- Flori de gălbenele (Flores calendulae) ..... 50 g
- Iarbă de troscot (Herba Polygoni avicularis) ..... 50 g
- Rădăcină de tătăneasă (Radix symphyti) ..... 50 g
  - infuzie obținută din o linguriță plină din amestecul de plante la o cană de apă;
  - se beau încet 3-4 căni calde pe zi.

R.P. *Diaree*

- Flori de mușețel (Flores chamomillae) ..... 15 g
- Iarbă de troscot (Herba Polygoni avicularis) ..... 10 g
- Rădăcină de tătăneasă (Radix symphyti) ..... 10 g
  - infuzie obținută din o lingură de amestec la o cană de apă;
  - se beau 2-4 căni calde pe zi.

R.P. *Hemoragii ușoare externe*

- Coajă de stejar (Cortex querci) ..... 30 g
- Coajă de salcie (Cortex salicis) ..... 30 g
- Rădăcină de ciubotica cucului (Radix primulae) ..... 10 g
- Rădăcină de tătăneasă (Radix symphyti) ..... 30 g
  - decoct obținut din 2 linguri de amestec la o cană de apă;
  - se fac tamponări și se aplică comprese după necesități.

R.P. *Flebită*

- Rădăcină de tătăneasă (Radix symphyti) ..... 10 g
- Scoarță de castan sălbatic (Cortex hippocastani) ..... 10 g
- Flori de castan sălbatic (Flores hippocastani) ..... 10 g
- Flori de arnică (Flores arnicae) ..... 10 g
- Flori de mușețel (Flores chamomillae) ..... 15 g
- Frunze de nalbă mare (Folium altheae) ..... 10 g
  - decoct obținut din 3 linguriță de amestec la 1/2 litru de apă;
  - se bea în cursul unei zile în 3 reprize.

R.P. *Ulcer varicos, diferite ulcerații externe și răni*

- Extract fluid din rădăcină de tătăneasă ..... 12 g
- Esență de bergamote ..... 20 picături
- Oxid de zinc ..... 20 g
- Lanolină ..... 10 g
- Vaselină ..... 30 g
  - se omogenizează bine până la alifiere;
  - se întinde pe o bucată de pânză și se aplică pe suprafața afectată, după care se leagă..

R.P. *Inflamații și infecții genitale la femei*

- Rădăcină de tătăneasă (Radix symphyti) ..... 25 g
- Coajă de stejar (Cortex querci) ..... 25 g

(ambele bine mărunțite)

  - decoct obținut din 3 linguriță de amestec la o cană de apă;
  - cu soluția călduță se fac instilări vaginale și spălături locale.

Bibliografie

1. PĂUN, E., Sănătatea Carpaților, Farmacia din cămară, Ed. F&Stil Commerce, București, 1995
2. CRISTIAN, N. și OPRESCU, D., Farmacia familiei, Ed. Trans-Pres Kraul S.R.L. București, 1995
3. GEICULESCU, V., Bioterapia, Ed. Moldova, Iași, 1994
4. VALNET, J., Tratamentul bolilor prin legume, fructe și cereale, Ed. Gramond Junior, București (ediția a 8-a), 1994
5. MOCANU, Ș., Farmacia naturii, Ed. Militară, București, 1993
6. BOJOR,O. și POPESCU,O., Miracolele terapeutice ale plantelor, Mică enciclopedie de fitoterapie, Ed.Edimpex-Speranța, București, 1993
7. TREBAN, M., Sănătate din farmacia Domnului, Ed. Hunga-Print, Budapesta, 1993
8. DUMITRU, E. și RĂDUCANU, D., Terapia naturistă, Ed. Științifică, București, 1992
9. CRĂCIUN, F., ALEXAN, M. și ALEXAN, C., Ghidul plantelor medicinale uzuale, Ed. Recoop, București, 1988
10. CHIRILĂ, P., Medicina naturistă, Mic tratat terapeutic, Ed. Medicală, București, 1987
11. BOJOR, O. și ALEXAN, M., Plantele medicinale de la A la Z, Ed. Recoop, București, 1984
12. RADU, A. și ANDRONESCU, E., Vademecum fitoterapeutic, Ed. Medicală, București, 1984
13. CONSTANTINESCU, G. și HAȚIEGANU, E., Plantele medicinale, Ed. Medicală, București, 1979
14. ALEXANDRIU-PEIULESCU, M. și POPESCU, H., Plante medicinale în terapia modernă, Ed. Ceres, București, 1978
15. CONSTANTINESCU, C., Plantele medicinale în apărarea sănătății, Ed. Recoop, București, 1971
16. BENIGNI, R., Pianti medicinale farmacologia e terapia, Invento de la Befa, Milano, 1964

Liliana Manea

ION CIOCĂZANU
DINU ZĂVOIANU

Structura și reactivitatea nitrililor

Căldura de combustie și de formare a unor alchiliden și cicloalchiliden fenilacetonitrili

C.Z.: 547.564.3

By determining the combustion heat, as well as that required for the formation of some alkylidene and cycloalkylidenephenylacetonitriles, the influence played by the electronic effects upon the molecular stabilities is rendered evident.

Într-o serie de lucrări [1-4] s-a urmărit comportarea la hidroliză alcalină a unor serii de acetonitrili substituiți cu radicali diferiți, care se deosebesc între ei, în special, prin greutatea și ramificarea lor, în scopul de a stabili influențele acestor factori asupra constantelor de viteză și a parametrilor de activare.

Într-o altă serie de lucrări [5-14], s-a constatat influența exercitată de către substituenții respingători sau atrăgători de electroni din molecula unor nitrili, amide, acizi și azoderivați α,β-nesaturați asupra valorilor căldurilor de combustie și de formare. Rezultatele obținute au servit la studiul hidrolizei aminonitrililor secundari în formarea prebiotică a aminoacizilor [15].

În această lucrare sunt prezentate în continuarea cercetărilor privind relațiile între structura și reactivitatea nitrililor, rezultatele obținute pentru următorii compuși: propilidenfenilacetonitril izopropilidenfenilacetonitril, butilidenfenilacetonitril, izobutilidenfenilacetonitril, amilidenfenilacetonitril, izoamilidenfenilacetonitril, ciclopentilidenfenilacetonitril și ciclohexilidenfenilacetonitril.

Partea experimentală

Determinarea căldurilor de combustie a fost efectuată într-o bombă calorimetrică (tip Gallenkampf). Prin intermediul unui sistem de termistoare legate în serie, cele două incinte ale aparatului sunt aduse tot timpul la aceeași temperatură. Sistemul calorimetric este prevăzut cu un termometru cu mercur, gradat cu sutime de grad, la care, cu ajutorul unui dispozitiv auxiliar optic, se poate determina temperatura cu o precizie de 0,002-0,003°C. Inițierea reacției de combustie s-a făcut prin utilizarea unui fir de crom-nichel și a unui fir de bumbac, cu caracteristicile cunoscute [5]. Determinările au fost efectuate în atmosferă de oxigen (25 atm) la temperatura de 298,15K.

Echivalentul caloric al sistemului a fost stabilit la valoarea de 510,57 cal/°C prin efectuarea combustiei acidului benzoic [16].

Calcularea căldurii de combustie la volum constant $\Delta_c U^\circ$ s-a făcut prin utilizarea relației:

$$\Delta_c U^\circ = C\Delta T - Q_1 - Q_2$$

unde:

- C este capacitatea calorică a sistemului, cal/°C;
- Q_1 - căldura degajată la arderea firului de bumbac, cal;
- Q_2 - căldura degajată de arderea firului de crom-nichel, cal;
- ΔT - variația de temperatură înregistrată în timpul combustiei.

Căldura de combustie a substanțelor studiate $\Delta_c H^\circ$ a fost calculată din căldura de combustie la volum constant $\Delta_c U^\circ$, avându-se în vedere variația stoichiometrică a numărului de moli de gaze participante la reacție.

Prof.dr. ION CIOCĂZANU și prof.dr. DINU ZĂVOIANU, Universitatea București, Facultatea de Chimie

Căldura de formare a unei substanțe cu formula generală $C_aH_bN_cO_dX_e$ se determină din căldura sa de combustie Δ_cH^o potrivit legii lui Hess, după relația:

$$\Delta_fH^o = -\Delta_cH^o + a\Delta_fH^o_{CO_{2(g)}} + \frac{(b-x)}{2} + \Delta_fH^o_{H_2O_{(l)}} + \frac{x}{2}\Delta_fH^o_{HX(g)}$$

unde:

$\Delta_fH^o_{CO2(g)}$, $\Delta_fH^o_{H2O(1)}$ și $\Delta_fH^o_{HX(g)}$ sunt căldurile de formare cunoscute [16] ale dioxidului de carbon, apei și acidului halogenat obținut. Căldurile standard de combustie și de formare a substanțelor studiate sunt consemnate în tabelul 1.

Tabelul 1

Nitrilul	Formula brută	Δ_cH(298,15K), kcal. mol^{-1}	Δ_cH(298,15K), kcal. mol
C_6H_5–C–CN ‖ CH-CH_2-CH_3	$C_{11}H_{11}N$	-1458,83	48,52
C_6H_5–C–CN ‖ CH_3–C–CH_3	$C_{11}H_{11}N$	-1457,45	47,14
C_6H_5–C–CN ‖ CH–$(CH_2)_2$–CH_3	$C_{12}H_{13}N$	-1615,64	42,96
C_6H_5–C–CN ‖ CH-CH$(CH_3)_2$	$C_{12}H_{13}N$	-1614,38	41,70
C_6H_5–C–CN ‖ CH-$(CH_2)_3$-CH_3	$C_{13}H_{15}N$	-1773,08	38,03
C_6H_5–C–CN ‖ CH-CH_2-CH$(CH_3)_2$	$C_{13}H_{15}N$	-1770,19	35,14
C_6H_5–C–CN ‖ C H_2C CH_2 H_2C—CH_2	$C_{13}H_{13}N$	-1720,6	53,87
C_6H_5–C–CN ‖ C H_2C CH_2 H_2C CH_2 CH_2	$C_{14}H_{15}N$	-1878,04	48,94

Rezultate şi discuţii

Din datele consemnate în tabelul 1 se observă că o valoare scăzută a căldurii de formare arată că substanţa respectivă conţine legături puternice, deci are o stabilitate mare.

Examinând datele pentru propilidenfenilacetonitril, izopropilidenfenilacetonitril şi butilidenfenilacetonitril, se observă creşterea stabilităţii moleculare în ordinea menţionată ca urmare a efectului de volum al substituentului. În cazul ramificării substituentului (izobutilidenfenilacetonitril) stabilitatea creşte şi mai mult, valoarea căldurii de formare scăzând faţă de termenul neramificat (butilidenfenilacetonitril).

Aceeaşi constatare interesantă poate fi făcută şi în cazul perechii de nitrili - amilidenfenilacetonitrilului şi izoamilidenfenilacetonitrilului - când valorile căldurilor de formare scad faţă de cele ale termenilor inferiori (ca urmare a efectului de masă al substituentului), precum şi influenţa ramificării substituentului asupra stabilităţii moleculare mai mare pentru izomerul amilidenderivatului.

În cazul termenilor ciclopentilidenfenilacetonitril şi ciclohexilidenfenilacetonitril, se constată valori mai ridicate pentru căldura de formare comparativ cu nitrilii substituiţi cu radicali aciclici, termenul cu ciclul de şase fiind mai stabil decât cel cu ciclul de cinci elemente.

Concluzii

În această lucrare au fost puse în evidenţă unele efecte sterice care pot influenţa stabilitatea moleculară a nitrililor.

Bibliografie

1. ZĂVOIANU, D., Chem. Oil and Gass in Rom., **4**, 1960, p. 16
2. ZĂVOIANU, D. şi CAVADIA, E., Rev. Chim. (Bucureşti), **22**, nr. 2, 1971, p. 129
3. ZĂVOIANU, D., Anal. Seria St. Naturii, Univ. Bucureşti, **2**, 1971, p. 183
4. ZĂVOIANU, D. şi BORNAZ, C., Rev. Chim. (Bucureşti), **28**, nr. 6, 1977, p. 518
5. CIOCĂZANU, I., DOGARU, V. şi ZĂVOIANU, D., Rev. Chim. (Bucureşti), **27**, nr. 1, 1976, p. 4
6. CIOCĂZANU, I., DOGARU, V. şi ZĂVOIANU, D., Rev. Roum. Chim., **22**, 1977, p. 309
7. CIOCĂZANU, I., DOGARU, V., BORNAZ. C., MOGA-GHEORGHE, S. şi ZĂVOIANU, D., Rev. Chim. (Bucureşti), **29**, nr. 2, 1978, p. 114
8. ZĂVOIANU, D., PERIŞANU, S., MOGA-GHEORGHE, S. şi BORNAZ, C., Rev. Chim. (Bucureşti), **34**, nr. 10, 1983, p. 987
9. ZĂVOIANU, D., CIOCĂZANU, I., MOGA-GHEORGHE, S., CUZA, O. şi BORNAZ, C., Rev. Chim. (Bucureşti), **36**, nr. 6, 1985, p. 210
10. ZĂVOIANU, D., CIOCĂZANU, I., MOGA-GHEORGHE, S. şi BORNAZ, C., Rev. Chim. (Bucureşti), **37**, nr. 11, 1986, p. 960
11. ZĂVOIANU, D., CIOCĂZANU, I., MOGA-GHEORGHE, S. şi BORNAZ, C., Rev. Chim. (Bucureşti), **39**, nr. 6, 1988, p. 487
12. ZĂVOIANU, D., CIOCĂZANU, I., MOGA-GHEORGHE, S. şi BORNAZ, C., Rev. Chim. (Bucureşti), **41**, nr. 3, 1990, p. 234
13. ZĂVOIANU, D., CIOCĂZANU, I. şi MOGA-GHEORGHE, S., Rev. Chim. (Bucureşti), **44**, nr. 5, 1993, p. 421
14. CIOCĂZANU, I. şi ZĂVOIANU, D., Rev. Chim. (Bucureşti), **45**, nr. 10, 1994, p. 876
15. BEJAUD, N., MION, L. şi TAILLADES, J., Tetrahedron, **31**, nr. 5, 1975, p. 401
16. ROSSINI, F.D., Experimental Termochemistry, Interscience Publishers Inc., New York, 1956

Intrat în redacţie: 25 IV 1996

NICULINA VRÂNCEANU
R. BUTNARU

Utilizarea mediilor de plasmă în prelucrarea chimică a materialelor textile cu conținut de fibre poliesterice românești

C.Z.: 678.744

From the nonconventional processes, applicable to the chemical processing of the textiles containing polyester from various sources, we applied experimentally, at laboratory scale, the treatment technique using plasma medium, aiming at the superficial surface modification of polyester fibres, in order to improve their properties, such as aspect, touch, functionality and comfort. It was found that, irrespective of the polyester type treated in the plasma medium, considering the structural (i.e. macromolecular chains disorientation) and morfological (i.e. partial peeling) modifications taking place for all variants and which get stronger with the treatment time, the plasma leads to significant improvements of the hydrophilic properties, as compared to the untreated blank; the whole lot of determinations performed revealed as interesting the time range of 5-10 s.

Mediile de plasmă sunt sisteme fizice cvasineutre din punct de vedere electric, având în componență electroni, ioni, fotoni, radiații ultraviolete, radicali liberi, molecule neutre și particule excitate, realizate prin acțiunea temperaturilor înalte, câmpurilor magnetice puternice sau descărcărilor electrice în gaze.

Uzual se utilizează tehnica descărcărilor electrice luminiscente nedestructive, de joasă sau înaltă frecvență în gaze - aer, oxigen, azot, argon, amoniac - la presiuni corespunzătoare (10^{-2}-10 torr), folosind curent continuu sau alternativ, când se pot obține medii de plasmă, slab, mediu sau total ionizate.

Aceste medii acționează ca și radiațiile ionizante, numai la suprafața fibrelor, constituind un mijloc de intervenție asupra acestora în sensul [1-3]:

- modificări morfologice superficiale ale suprafeței (microcratere, fisuri, rugozități);
- modificări chimice ale suprafeței;
- crearea de radicali la suprafața materialului textil;
- depunere sau grefare de noi polimeri.

Pentru domeniul prelucrării chimice textile, se utilizează plasmă de joasă temperatură, sub 150°C, respectiv plasma "rece", ceea ce exclude deteriorarea termică a materialelor. Transferul de energie între mediile de plasmă și fibrele textile are loc prin radiație și fluxul de particule neutre sau ionice, modificările de suprafață, ce apar, fiind exclusiv dependente de: natura gazului, intensitatea energiei furnizate și frecvența curentului folosit pentru excitație. Modificarea suprafeței exterioare a fibrelor textile este o consecință a posibilității pătrunderii plasmei pe o adâncime relativ mică, de ordinul nanometrilor fără afectarea caracteristicilor generale de rezistență [4,5].

Partea experimentală

Experimentările la nivel de laborator, de tratare a materialelor textile cu conținut de poliester în mediu de plasmă, s-au efectuat pe instalații existente în cadrul U.T. "Gh. Asachi" Iași și I.Ch.M. "P. Poni" Iași și au urmărit, în principal, realizarea modificării suprafeței superficiale a fibrelor poliesterice.

Dr. ing. NICULINA VRÂNCEANU, Institutul de Cercetări Textile S.C. Certex S.A. București;
prof. dr. ing. R. BUTNARU, Universitatea Tehnică "Gh. Asachi", Iași

Astfel, experimentările s-au efectuat pe țesături special create, respectiv:

U: 100% bumbac;

B: 100% poliester de diferite proveniențe (Iași, Câmpulung-Muscel, Corabia, import Taiwan), la care s-a adăugat un articol din producția curentă, având:

U: 100% bumbac;

B: 100% poliester filamentar.

Tratarea în mediu de plasmă s-a realizat în următoarele condiții:

I mediul de tratare: aer; $p = 1$ torr; $t = 10$s; 300 s; 600 s.

II mediul de tratare: aer, oxigen; $p = 1$ torr; $t = 5$s; 10 s; 15 s.

Pe variantele realizate în prima etapă, s-au efectuat determinări specifice ale proprietăților de hidrofilie (capacitatea de preluare a apei prin difuzie, viteza de difuzie și timpul de absorbție - testul cu picătura), cât și analiza aspectului de suprafață prin microscopie electronică.

Din analizarea rezultatelor obținute privind proprietățile de hidrofilie (tabelul 1) se relevă:

- indiferent de tipul de poliester supus tratării, acțiunea plasmei duce la îmbunătățiri semnificative ale proprietăților de hidrofilie, comparativ cu martorul netratat;

- în ansamblul lor, proprietățile de hidrofilie înregistrează creșteri importante în condițiile expunerii mostrelor timp de 10 s în mediu de plasmă, după care, prelungirea timpului de tratare la 300 s și respectiv 600 s, nu mai aduce îmbunătățiri, care să justifice opțiunea pentru parametrii respectivi;

- având în vedere că rezultatele obținute, indiferent de tipul de poliester utilizat, se înscriu într-o tendință de evoluție unică, pozitivă, s-a considerat oportună continuarea experimentărilor în etapa a doua, având ca domeniu de interes, valori ale timpului de expunere în plasmă, în jurul a 10 s.

Tabelul 1

Nr. crt.	Caracteristici / Variante	Timpul de tratare, s	Preluare apă prin difuzie, %	Viteza de difuzie, cm/nr.min				Timpul de absorbție (test picătură), s
				0,5 min	1 min	3 min	10 min	
1		0	148	9,0	18,5	18,2	20,0	85
2	U: 100% bbc.	10	166	27,5	33,7	34,0	34,2	6
3	B: 100% pes.	300	171	33,7	35,2	35,5	36,5	1
4	Iași	600	172	34,0	35,0	35,5	36,5	instant.
5		0	154	9,0	18,5	22,7	25,0	64
6	U:100% bbc.	10	169	28,5	33,7	34,2	34,2	5
7	B: 100% pes.	300	172	34,0	35,0	35,5	36,3	instant,
8	Câmpulung-Muscel	600	174	34,5	35,2	35,5	36,7	instant.
9		0	158	10,0	18,8	22,9	27,5	41
10	U:100% bbc.	10	170	32,0	35,0	38,0	38,7	2
11	B: 100% pes.	300	173	38,2	38,6	38,7	38,7	instant.
12	Corabia	600	175	39,5	39,9	40,0	40,0	instant.
13		0	140	8,0	17,0	17,5	18,5	99
14	U:100% bbc.	10	160	32,2	34,2	34,7	35,7	8
15	B: 100% pes.	300	170	33,7	35,5	35,7	36,0	instant.
16	import Taiwan	600	171	35,7	36,5	37,0	37,0	instant.
17		0	127	9,0	11,2	12,5	12,5	110
18	U:100% bbc.	10	138	21,2	21,4	21,7	22,0	12
19	B: 100% pes.	300	139	21,7	21,7	21,9	22,0	9
20	filamentar	600	140	21,7	21,7	22,0	22,7	instant.

Notă : Martorii ($t_{trat} = 0$ s) sunt, în acest caz, țesături crude.

Analiza microscopică a aspectului de suprafață al fibrelor poliesterice de diferite proveniențe supuse tratării în mediu de plasmă relevă apariția în cazul tuturor variantelor, al unui atac al suprafeței sub forma unei exfolieri, fenomen ce se amplifică ușor pe măsura prelungirii timpului de tratare, confirmând astfel rezultatele obținute privind proprietățile de hidrofilie.

Tabelul 2

Nr. crt.	Caracteristici / Variante	Timpul de tratare, s	Timpul de absorbție (test picătură), s	Timpul de scufundare, s	Birefringența - -
1	U: 100% bbc B: 100% pes Iași	0	85	9	-
2		5	8	7	-
3		10	6	19	-
4		15	instant.	nu se scuf.	-
5	U: 100% bb B: 100% pes Câmpulung-Muscel	0	64	8	-
6		5	4	16	0,209
7		10	5	17	-
8		15	instant.	nu se scuf.	0,196
9	U: 100% bbc B: 100% pes Corabia	0	41	7	-
10		5	3	6	0,212
11		10	2	15	-
12		15	instant.	nu se scuf.	0,199
13	U: 100% bbc B: 100% pes import Taiwan	0	99	17	-
14		5	9	12	-
15		10	8	22	-
16		15	6	nu se scuf.	-
17	U: 100% bbc B: 100% pes filamentar	0	110	nu se scuf.	
18		5	13	nu se scuf.	-
19		10	12	nu se scuf.	
20		15	10	nu se scuf.	

Tabelul 3

Nr. crt.	Caracteristici / Variante	Timpul de tratare, s	Timpul de absorbție (test picătură), s	Timpul de scufundare, s	Birefringența - -
1	U: 100% bbc B: 100% pes Iași	0	85	9	-
2		5	2	7	-
3		10	2	7	-
4		15	2	4	-
5	U: 100% bb B: 100% pes Câmpulung-Muscel	0	64	8	-
6		5	3	7	-
7		10	2	5	-
8		15	2	5	-
9	U: 100% bbc B: 100% pes Corabia	0	41	7	0,209
10		5	3	5	-
11		10	2	5	0,179
12		15	2	4	-
13	U: 100% bbc B: 100% pes import Taiwan	0	99	17	0,212
14		5	1	9	-
15		10	1	7	0,183
16		15	1	6	-
17	U: 100% bbc B: 100% pes filamentar	0	110	nu se scufundă	-
18		5	9	nu se scufundă	-
19		10	7	nu se scufundă	-
20		15	7	nu se scufundă	-

Referitor la etapa a doua a experimentărilor trebuie arătat că dimensiunile reduse ale mostrelor realizate pe fiecare variantă au limitat determinările de laborator privind proprietățile de hidrofilie, la timpul de absorbție (testul cu picătura) și timpul de scufundare: s-au efectuat, de asemenea, determinări ale birefringenței (selectiv), analiza aspectului de suprafață prin microscopie electronică scanning și analiză spectrală în IR. Valorile determinărilor efectuate, sunt prezentate, în cazul utilizării aerului ca mediu de tratare, în tabelul 2, iar în cazul utilizării oxigenului, în tabelul 3.

Din analizarea datelor înscrise în tabelul 2 în corelație cu imaginile fotografice privind aspectul suprafeței obținute cu ajutorul microscopiei electronice scanning (fig. 1) se relevă pentru cazul tratării în plasmă - mediu de aer - următoarele:

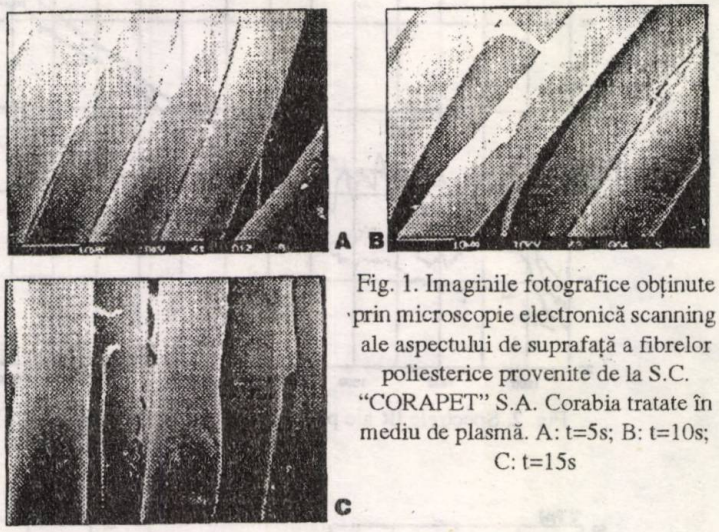


Fig. 1. Imaginile fotografice obținute prin microscopie electronică scanning ale aspectului de suprafață a fibrelor poliesterice provenite de la S.C. "CORAPET" S.A. Corabia tratate în mediu de plasmă. A: t=5s; B: t=10s; C: t=15s

- scăderea timpului de absorbție a picăturii calibrate, de la 41-99 s pentru martori (t =0 s) la numai 3-9 s în cazul variantelor de poliester staple tratate în mediu de plasmă (t = 5 s) se explică prin modificările structurale (dezorientarea lanțurilor macromoleculare) și morfologice (exfolieri parțiale) suferite de fibre, elemente confirmate și de valorile birefringenței și analizei microscopice;

- scăderea valorii timpului de scufundare, în relație cu creșterea duratei de tratare se explică prin diminuarea spațiilor dintre fibre, ca urmare a prezenței unor porțiuni remanente de polimer, rezultate din distrucția parțială a suprafeței superficiale a fibrelor;

- ansamblul determinărilor efectuate relevă, ca domeniu de interes, intervalul de tratare 5-10 s, creșterea duratei de tratare, în condițiile menționate, la 15 s fiind nu numai nejustificată, dar chiar contraindicată.

În cazul tratării în plasmă- mediu de oxigen - din analizarea datelor înscrise în tabelul 3 în corelație cu analiza microscopică scanning se constată modificări sensibile de ordin structural și morfologic ale fibrelor poliesterice în condițiile tratării, respectiv:

- proprietățile de hidrofilie înregistrează o îmbunătățire evidentă pe variantele tratate în mediu de plasmă, comparativ cu martorii netratați;

- birefringența, măsură a orientării lanțurilor macromoleculare, înregistrează în cazul variantelor tratate (t =10 s) scăderi sensibile, de aproximativ 14%, față de martorii netratați.

În ceea ce privește analiza spectrală în IR prin tehnica omogenizării fibrei în pastilă de KBr, din compararea spectrelor, ale căror picuri și benzi relevă o anumită stare de energie a suprafeței, se constată:

- pentru același tip de poliester, respectiv provenit de la S.C. "CORAPET" S.A.-Corabia, martor și tratat în plasmă la timpi diferiți (fig. 2), martorul prezintă mai multe detalii spectrale față de probele tratate, respectiv prin iradiere se obține o relaxare a structurii moleculare, fibrele devin mai "uniforme", fapt corelat și cu valorile mai scăzute ale birefringenței probelor tratate, comparativ cu martorul;

- analiza benzii de 3500 cm^{-1}, caracteristică vibrației de extindere a grupării -OH, prin profilul său, corelat cu posibilitățile de aderare a apei la structura poliesterului, respectiv proprietățile de hidrofilie ale acestuia, relevă:

• înălțimi ale picului (măsurate de la vârf la tangenta bazei), respectiv proprietăți de absorbție a apei diferite, în funcție de poliesterul supus tratării (fig. 3-*A*), înscrise în următoarea ordine de rang:

pesCorabia > pes Câmpulung-Muscel > pes Iași > pes import Taiwan

• o absorbție mai mare a apei, în directă dependență cu timpul de tratare, în cazul poliesterului tratat, comparativ cu martorul (fig. 3-*B*).

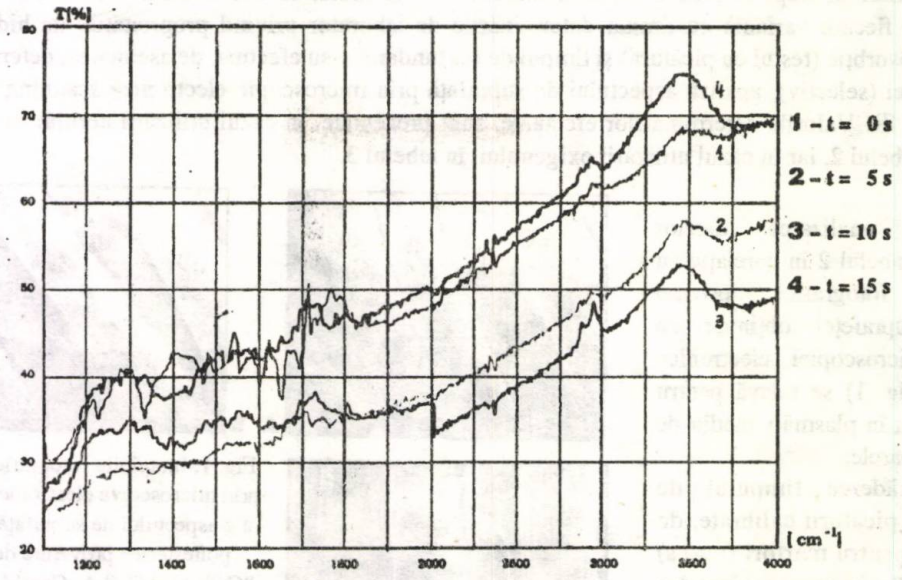


Fig. 2. Spectrele IR ale poliesterului provenit de la S.C. "CORAPET" S.A. - Corabia tratat în mediu de plasmă

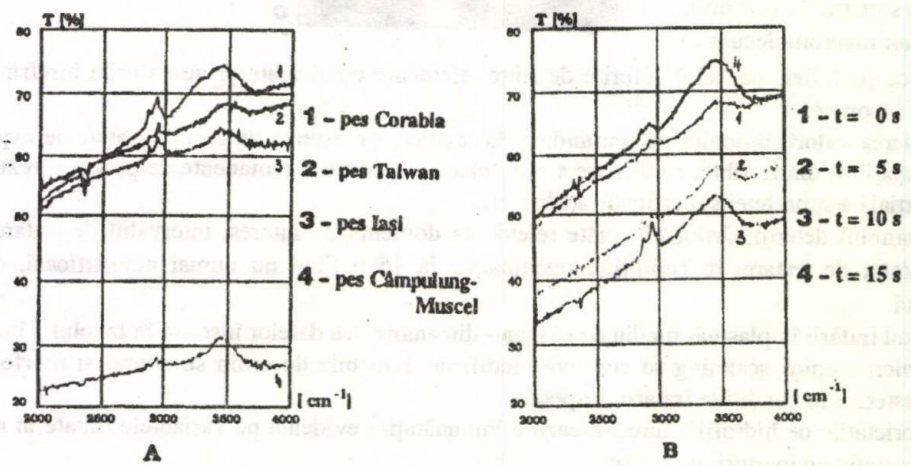


Fig. 3. Detalii ale spectrelor (banda 2000-4000 cm^{-1}) corespunzătoare poliesterului de diferite proveniențe - *A* și tratat în condiții diferite - *B*

Concluzii

Din cele prezentate reiese că ansamblul determinărilor efectuate, perfect corelate de altfel, relevând posibilitatea ameliorării caracteristicilor de funcționalitate și confort ale fibrelor poliesterice, prin tratarea în mediu de plasmă, constituie argumente pentru continuarea experimentărilor în vederea unei finalizări practice.

Bibliografie

1. *** L'Industrie Textile, nr. 10, 1989, p. 93
2. *** Textile Research Journal, nr. 8, 1992, p. 474
3. *** Techtextil - Symposium '93, Lecture nr. 221, Frankfurt, Germania
4. *** Journal of Textile Research, nr. 12, 1988, p. 559
5. *** Journal of the Society Dyers and Colorists, mai/iunie, 1992, p. 278

Intrat în redacție: 6 III 1995

ENIKO TOMA
AUGUSTIN CURTICĂPEAN
ALEXANDRU BOTAR

Polioxometalați cu activitate biologică

C.Z.: 541.451:678:577.1

It was established that few compounds from the class of polyoxometalates, have biological activity.

Our researches were concentrated on obtaining new compounds containing Sb(III) and Bi(III), which were chemically characterised. The studies made in the institute of Chemistry "Raluca Ripan", in the Faculty of Pharmacy and Oncology Institute from Cluj-Napoca show antiviral and antitumoral properties of these compounds.

Polioximetalații sunt anioni polinucleari multipli ai axoionilor multor metale, ei fiind polimeri anorganici ai oxizilor metalelor respective. Structurile polioxometalaților au la bază octaedrele MO_6, care sunt legate între ele prin muchii, vârfuri, sau fețe comune, precum și alte grupuri: tetraedre XO_4, cuburi XO_8 și icosaedre XO_{12}. Studiile sistematice folosind determinările structurate prin difracție cu raze X, analizele spectroscopice și tehnicile electrochimice, au scos în evidență o serie de principii care guvernează structurile și reactivitatea polioxometalaților [1].

Activitatea antitumorală a complecșilor anorganici este cunoscută datorită cisplatinului (*cis*-diaminodicloroplatin (II)) și a altor compuși analogici, care prezintă mecanismul de atac antitumoral de inhibare a replicării ADN-ului.

În momentul de față există o serie de polioxometalați care sunt studiați din punct de vedere al activității biologice și, în special, activitatea antivirală și antitumorală, aceștia fiind notați prescurtat pentru o recunoaștere rapidă, dintre care prezentăm câteva exemple:

$K_5[BW_{12}O_{40}] \cdot 15H_2O$ = PM-1 [2,3]

$K_{18}[KSb_9W_{21}O_{86}]$ = PM-2 [4,5]

$K_{27}[KAs_4W_{40}O_{140}]$ = PM-3 [6]

$(NH_4)_{17}Na[NaSb_9W_{21}O_{86}] \cdot 14H_2O$ = HPA 23 [5]

$K_7[PTi_2W_{10}O_{40}] \cdot 6H_2O$= PM 19 [7]

$[NH_3Pr]_6[Mo_7O_{24}] \cdot 3H_2O$ = PM 8 [8]

Problemele care se pun sunt legate mai ales de mecanismul prin care se exercită activitatea biologică.

În primul rând trebuie scos în evidență faptul că polioxometalații sunt compuși foarte voluminoși și au structuri moleculare deosebite, astfel una din principalele cauze, care ar putea sta la baza activității biologice, fiind structura particulară. Două exemple edificatoare sunt prezentate în figurile 1 și 2 pentru polioxoanionii $[NaSb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$ și $[HBiW_{11}O_{38}]^{6-}$.

Ing. AUGUSTIN CURTICĂPEAN, ing. ENIKO TOMA și ing. ALEXANDRU BOTAR, Institutul de Chimie, Cluj-Napoca

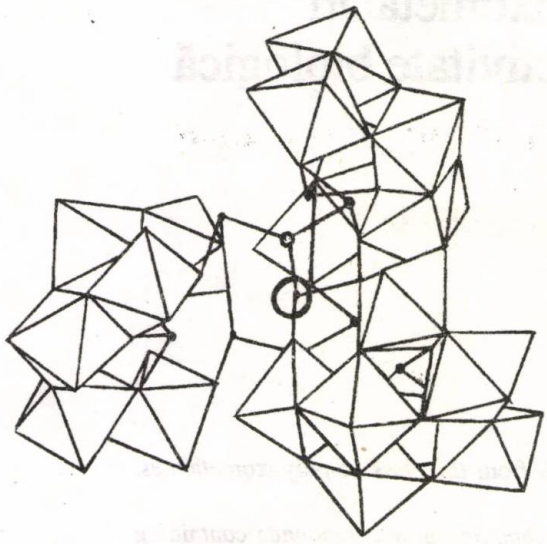


Fig. 1. Structura poliedrică a polioxoanionului $[NaSb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$

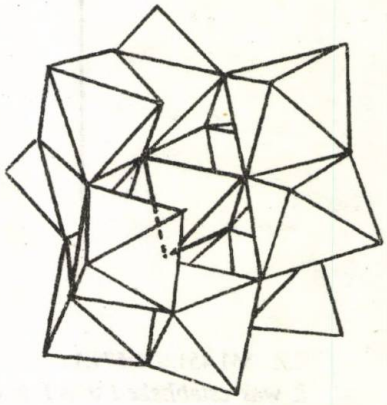


Fig. 2. Structura poliedrică a polioxoanionului $[HBiW_{11}O_{38}]^{6-}$

Din modelele poliedrice prezentate, se observă tipurile de construcții cu elemente de bază octaedrice policondensate, aranjarea spațială a acestora depinzând de gradul policondensării, de poliedrul de coordinare al heteroatomului, în cazul de față Sb(III) și Bi(III), și de limitele spațiale impuse de geometria acestora.

S-a mai observat că polioxometalații nesaturați sunt mult mai activi decât cei saturați, datorită cavităților existente în structura lor, și care au sarcini electrostatice bine definite, ce determină capacități coordinative deosebite. Polioxometalații nesaturați sunt molecule de compuși, care se formează prin eliminarea unuia sau a mai multor octaedre din structurile saturate, sau se formează prin condensarea mai multor subunități sau grupări de polioxometalați nesaturați mai mici.

Au fost studiate o serie de mecanisme prin care are loc procesul datorat activității biologice antitumorale, cel mai important fiind procesul de oxidoreducere. În figura 3 este reprezentat schematic mecanismul activității antitumorale a heptamolibdatului $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ pe baza reacției redox, care duce la formarea configurației *d'*, prin interacțiunea cu mononucleotida [FMN] [8].

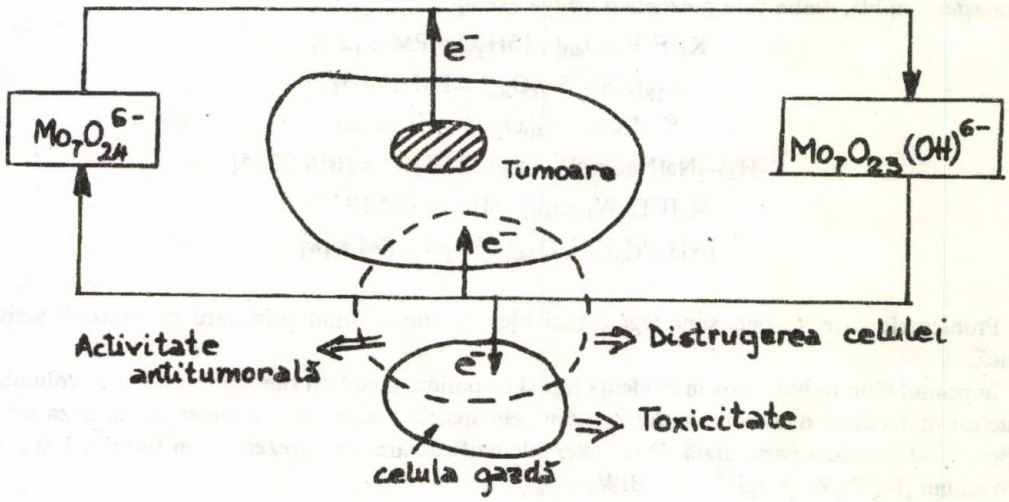


Fig. 3. Reprezentarea schematică a mecanismului activității antitumorale a compusului $[Mo_7O_{24}]^{6-}$

Complexul, care rezultă, este în raport de combinare 1:1, deci are formula chimică $[Mo_7O_{24}]^6$ - FMN și a rezultat prin reducerea electrochimică cu un electron.

Ecuațiile chimice ale acestui mecanism sunt prezentate alături de figura 3 și se poate observa apariția unui cation de Mo(V) în molecula polioxometalatului rezultat prin reducerea unui Mo(VI). Cationul Mo(V) s-a localizat datorită proprietății paramagnetice și a fost pus în evidență pe baza analizei RES efectuată pe monocristal ale polioxometalaților $[NH_3Pr]_6[Mo_7O_{24}].3H_2O$ și $[NH_3Pr]_6[Mo_8O_{26}].2H_2O$ iradiate cu raze UV [9, 10].

Astfel, este evidentă reducerea cu un electron a complexului $[Mo_7O_{24}]^{-6}$--FMN prin formarea $[Mo_7O_{23}(OH)]^{5-}$--FMN, această reacție de reducere implicând mecanismul activității antitumorale. FMN este un grup prostetic în flavoproteine, cu rol de purtător de electroni pentru transferul electronic de la NADH la coenzima Q, care este cuplată cu generarea ATP-ului [11]. Formarea complexului $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ -FMN, la nivelul tumorii, duce la inhibarea generării ATP-ului, rezultând astfel efectul antitumoral al $[Mo_7O_{24}]^{8-}$. S-a stabilit că $[Mo_7O_{24}]^{6-}$- are activitate antitumorală "in vivo", asupra sarcinii Meth-A, adenocarcinoma MM-46, de asemenea, asupra cancerului mamar uman MX-1, de colon uman CO-4.

Polioxometalatul de tipul PM-19 are activitate selectivă "in vitro" împotiva unui spectru larg de viruși ai ADN și ARN, incluzând virușii herpes simplex de tipul 1 și 2, de asemenea împotriva citomegalovirusului uman și a virusului imunodeficienței umane HTLV-IIIb.

Polioxowolframatul HPA-23 inhibă reverstranscriptaza virusurilor avian myeloblastoris (AMV) și virusul imunodeficienței umane HIV-1, iar polioxometalații $[As_4W_{40}O_{140}]^{28-}$ acționează împotriva virusurilor cancerului și HIV, compușii prezentând proprietatea de inhibare a polimerazelor virale și bacteriale de ADN și ARN.

Partea experimentală

Cercetările au fost orientate către obținerea de noi polioxometalați cu posibilă activitate biologică, având heteroatomi Sb(III) și Bi(III). Sinteza acestor compuși are loc în soluție apoasă, în urma reacțiilor de policondensare dintre oxoionii adenzilor-wolframul-și cei ai heteroatomilor. Compușii rezultați, care s-au izolat în stare solidă prin cristalizare, au fost supuși analizelor chimice pentru caracterizarea lor din acest punct de vedere. Astfel, s-au efectuat analizele chimice elementare, analizele termogravimetrice și s-au înregistrat spectrele în domeniul UV-VIS și IR. Prin interpretarea rezultatelor practice obținute au putut fi determinate formulele chimice moleculare ale compușilor:

$$Na_6[HSbW_{11}O_{38}] \cdot 15H_2O \text{ și } Na_6[HBiW_{11}O_{38}] \cdot 14H_2O$$

Analiza chimică elementară s-a efectuat după metoda generală de analiză a polioxometalaților. Probele de polioxowolframați se dizolvă în apă distilată ușor acidulată. Soluțiile rezultate se aduc la fierbere după ce în prealabil au fost tratate cu NaOH 6N, pentru distrugerea polioxometalaților. Hidroxizii cationilor metalici se filtrează, se solvă în soluții acide, de unde se determină prin diferite metode, iar în filtrat se dozează wolframul.

Analiza termografică și termodiferențială a polioxometalaților $Na_6[HSbW_{11}O_{38}].15H_2O$ și $Na_6[HBiW_{11}O_{38}].14H_2O$ s-a efectuat cu un derivatograf OD-102 System, Paulik-Paulik-Erdely MOM Budapesta, într-un interval de temperatură de 20-700°C, viteza de încălzire de 10°C/min. Probele luate în lucru au avut câte 1500 mg.

Spectrele de absorbție electronică în UV au fost înregistrate într-un domeniu 50000-12500 cm^{-1} (200-800 nm) cu ajutorul unui spectrofotometru Specord UV-VIS (Carl Zeiss Jena, RDG).

Spectrele de absorbție în IR s-au înregistrat cu un spectrofotometru UR-10 (Carl Zeiss Jena, RDG). Proba a fost pregătită prin tehnica pastilării în bromură de potasiu.

Polioxometalații $Na_6[HSbW_{11}O_{38}].15H_2O$ și $Na_6[HBiW_{11}O_{38}].14H_2O$ au fost testați din punct de vedere al activității biologice la Institutul de Cercetări Biologice - Cluj. Compușii au fost testați calitativ, prin tehnica godenurilor în urma aplicării unor soluții de concentrații 1 mg/ml complex, și, respectiv 0,05 ml/goden. S-a urmărit, de asemenea, modul în care acești polioxowolframați acționează asupra unor organe, iar la nivelul acestora asupra unor compartimente metabolice, la șobolanul Wistar, în tratamentul acut [12]. Trebuie amintit faptul că bismutul și combinațiile cu bismut sunt foarte toxice dar la nivelul tubului digestiv sunt inofensive, deoarece prin hidroliză dau săruri de bismut, care fiind insolubile, nu au posibilitatea să se resoarbă.

Rezultate și discuții

Datele obținute în urma analizei elementare confirmă în fiecare caz în parte formulele propuse, ele fiind reprezentate în tabelul 1.

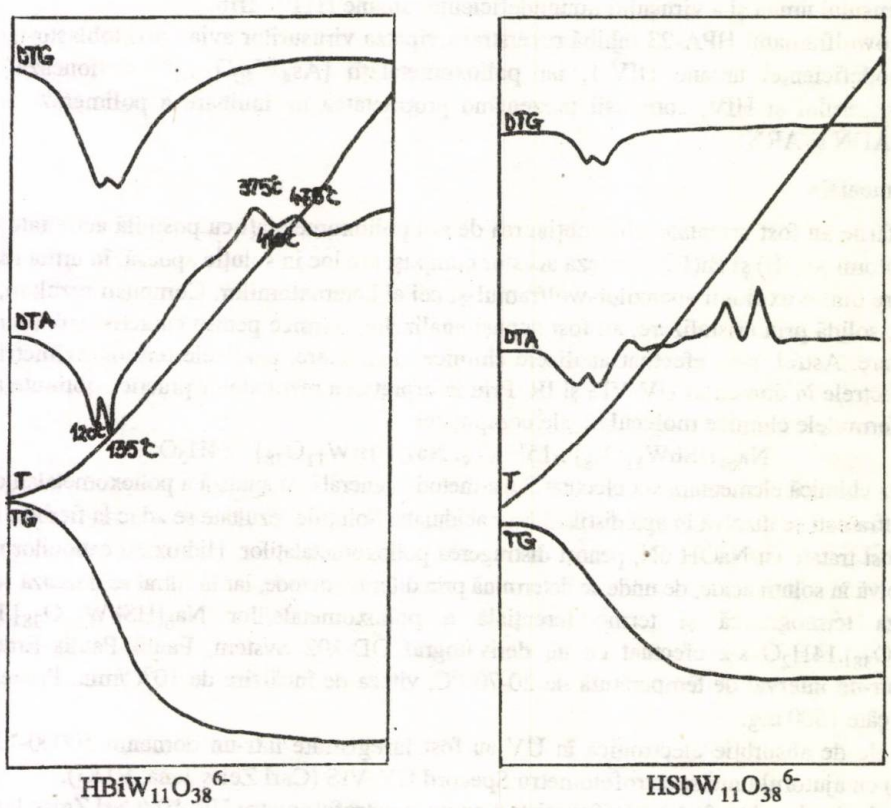
În urma analizelor termice, s-au înregistrat curbele de temperatură *T*, curbele de analiză termodiferențială DTA, curbele termogravimetrice derivate, DTG și curbele termogravimetrice TGA.

Rezultatele experimentale obținute sunt prezentate în figura 4.

Tabelul 1

REZULTATELE ANALIZEI CHIMICE ELEMENTARE

Polioxometalatul	%, Element				
	W	Sb	Bi	Na	H_2O
$Na_6[HSbW_{11}O_{38}] \cdot 15H_2O$	p 62,89 t (63,97)	3,94 (3,85)	- -	4,45 (4,36)	8,75 (8,51)
$Na_6[HBiW_{11}O_{38}] \cdot 14H_2O$	p 61,20 t (61,88)	- -	5,96 (6,39)	4,80 (4,92)	7,63 (7,71)



$HBiW_{11}O_{38}^{6-}$ $HSbW_{11}O_{38}^{6-}$

Fig. 4. Termogramele polioxoanionilor

Curbele termogravimetrice TGA, indică o pierdere de masă ce se desfășoară continuu în intervalul de temperatură 30-400°C, respectiv 40-370°C, și care corespunde procesului de deshidratare.

Pierderea totală de masă, exprimată în procente este de 9,66% pentru $HSbW_{11}O_{38}^{6-}$ și 13,05% pentru $HBiW_{11}O_{38}^{6-}$, ce corespunde la 15, respectiv 14 molecule apă de cristalizare.

Curbele termogravimetrice derivate DTG arată că procesul de deshidratare se desfășoară în două etape succesive, și anume o etapă care decurge cu viteză maximă în intervalul de temperatură de 120-140°C, iar cea de-a doua etapă, mai lentă la 150-180°C.

Efectele exo- și endoterme observate pe curba termodiferențială DTA, marchează tranformările ce au loc în edificiul cristalin declanșate prin pierderea apei și începerea descompunerii edificiului heteropoliwolframic cu formare de oxizi metalici.

Distrugerea rețelei cristaline și degradarea edificiului polianionic începe la temperatura de 300°C și se termină la temperaturi de 500-530°C.

Spectrele de absorbție în IR pentru polioxowolframații $Na_6[HSbW_{11}O_{38}].15H_2O$ și $Na_6[HBiW_{11}O_{38}].14H_2O$ sunt prezentate în figura 5. Benzile de vibrație caracteristice și atribuirea lor sunt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

VALORILE MAXIMELOR DE ABSORBȚIE ÎN IR ȘI ATRIBUIRILE LOR

Bandă de vibrație caracteristică, cm^{-1}		Atribuire
SbW_{11}	BiW_{11}	
1640 (vs, sp)	1620 (vs, sp)	δ_{H-O-H}
975 (s. sp)	970 (s, sp)	$\nu_{asW=Od}$
900 (w, sh)	-	ν_{asSb-O}
-	890 9w,sh)	ν_{asBi-O}
865 (m,b)	850 (m,b)	$\nu_{asW-Oc-W}$
810 (s,sp)	800 (s,sp)	$\nu_{asW-Ob-W}$
780 (m,b)	760 (m,b)	ν_{asW-Oa}
680 (m,sp)	660 (m,b)	δ_{W-O-W}
620 (w,b)	610 (w,b)	δ_{W-O-W}
-	550 (w,b)	δ_{Bi-O}
520 (w,b)	-	δ_{Sb-O}

vs - very strong (foarte puternic); sp - sharp (îngust); s - strong (puternic); m - medium (mediu); w - weak (slab); b - broad (larg); sh- shoulder (umăr)

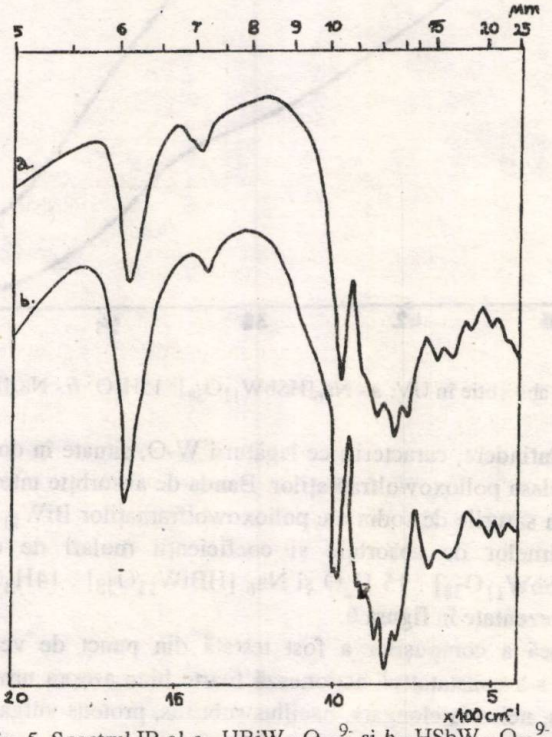


Fig. 5. Spectrul IR al *a* - $HBiW_{11}O_{38}^{9-}$ și *b* - $HSbW_{11}O_{38}^{9-}$

Tabelul 3

BENZILE DE ABSORBȚIE ÎN UV A POLIOXOMETALAȚILOR $Na_6[HSbW_{11}O_{38}] \cdot 15H_2O$ și $Na_6[HBiW_{11}O_{38}] \cdot 14H_2O$

	Maxim de absorbție	
Bandă de absorbție	Frecvență $\nu(cm^{-1})$ / Lungime de undă $\lambda(nm)$ Coeficient molar de extincție $\varepsilon(l.mol^{-1}, cm^{-1})$	
	$Na_6[HSbW_{11}O_{38}] \cdot 15\ H_2O$	$Na_6[HBiW_{11}O_{38}] \cdot 14H_2O$
ν_1: transfer de sarcină M-O-M	36700/271 [54200]	38400/260 [~27000]
ν_2:transfer de sarcină $M\text{-}O_{(4)}$	46400/215 [~109800]	47620/210 [6 1000]

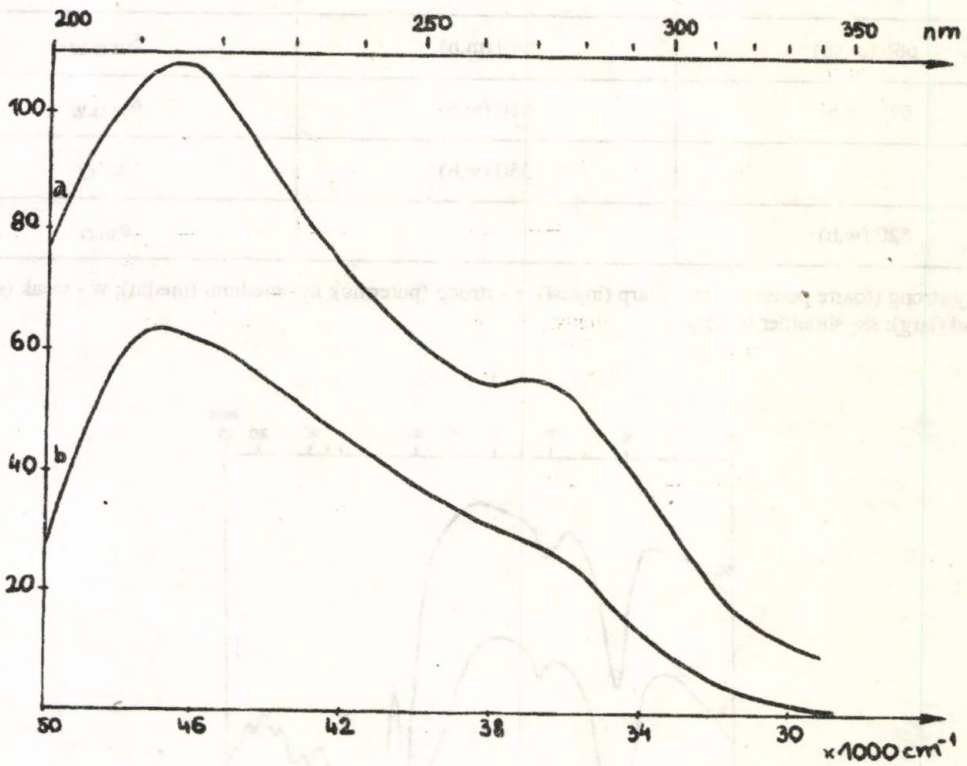


Fig. 6. Spectrele de absorbție în UV: *a* - $Na_6[HSbW_{11}O_{38}] \cdot 15H_2O$; *b* - $Na_6[HBiW_{11}O_{38}] \cdot 14H_2O$

Cele trei benzi de întindere, caracteristice legăturii W-O, situate în domeniul 700-1000 cm^{-1} sunt specifice compușilor din clasa polioxowolframaților. Banda de absorbție intensă la 1640 și 1620 cm^{-1} se datorează apei de rețea din sărurile de sodiu ale polioxowolframaților BiW_{11} și SbW_{11}. În tabelul 3 sunt prezentate pozițiile maximelor de absorbție și coeficienții molari de extincție corespunzători ai polioxometalaților $Na_6[HSbW_{11}O_{38}] \cdot 15\ H_2O$ și $Na_6\ [HBiW_{11}O_{38}] \cdot 14H_2O$. Spectrele de absorbție în UV ale compușilor sunt prezentate în figura 6.

Activitatea biologică a compușilor a fost testată din punct de vedere calitativ, prin tehnica godenurilor, prin urmare, s-a constatat că acționează foarte bine asupra următoarelor specii bacteriene: staphylococus epidermidis, neiseria elongata, bacillus subtillis, proteus vulgaris enterobacter, escherichia cole, pseudomonas aeruginosa și candida albicans.

Tratamentul acut cu compusul, ce conține Bi, la șobolabul Wisbar, evidențiază modificări accentuate la nivelul compartimentelor cercetare. Din ansamblul datelor obținute în acest experiment, rezultă că polioxowolframatul de bismut determină modificări importante în structurile urmărite, sub aspect biochimic chiar la o administrare de scurtă durată. Unele din aceste modificări sunt negative pentru organism, dar ele nu se încadrează într-o stare tipică de stress.

Se menționează că efectele produse de unele substanțe asupra organismului animal sau uman sunt dependente de o serie de factori cum ar fi: stadiul dezvoltării ontogenice, reactivitatea organismului, doza de substanță administrată, durata administrării acesteia, calea de administrare etc. Toți acești factori care pot interveni îngreunează explicarea mecanismelor prin care acționează substanța respectivă, fapt ce face ca, într-un astfel de studiu, să se urmărească toate aceste aspecte.

Concluzii

Polioxometalații sunt complecși anorganici, care formează o clasă distinctă de compuși, datorită caracteristicilor și proprietăților deosebite.

Dintre multiplele posibilități de aplicații practice ale polioxometalaților se disting cele datorate activității biologice a multora dintre aceștia și, în special, activitatea antivirală și antitumorală.

Studiile efectuate pe plan internațional, până în prezent, arată că acești compuși acționează asupra multor viruși și bacterii, inclusiv asupra cancerului și a imunodeficienței umane HIV.

Polioxometalații sintetizați $Na_6[HSbW_{11}O_{38}]\cdot 15H_2O$ și $Na_6[HBiW_{11}O_{38}]\cdot 14H_2O$ au fost analizați din punct de vedere chimic, respectiv s-au efectuat: analiza chimică elementară, analiza termogravimetrică, s-au înregistrat spectrele în domeniul UV-VIS și IR. Prin interpretarea rezultatelor practice obținute au putut fi determinate formulele chimice moleculare ale compușilor. Datele practice obținute sunt în concordanță cu cele teoretice, deci formulele chimice se pot scrie:

$$Na_6[HSbW_{11}O_{38}]\cdot 15H_2O \text{ și } Na_6[HBiW_{11}O_{38}]\cdot 14H_2O.$$

În urma testării compușilor din punct de vedere al activității biologice, s-a constatat că acționează asupra câtorva bacterii ce produc modificări în organismul animal în urma administrării de scurtă durată la șobolanul Wistar.

Bibliografie

1. POPE, M.T., Heteropoly and Isopoly oxometalates, Berlin, Germania, Springer Verlag, 1983
2. ROCCHICCIOLI-DELTCHEFF, C., FOURIER, M., FRANK, R. și THOUVENOT, R., Inorg. Chem., **22**, 1983,p. 207
3. YAMASE, T. și WATANABE, R.J., Chem. Soc. Dalton Trans, 1986, p. 1669
4. FISCHER, J., RICARD, L. și WELS, R.J., Am. Chem. Soc., **98**, 1976, p. 3050
5. MICHELON, M., HERVE, G. și LEYRLE, M.J., J. Inorg. Nucl. Chem., **42**, 1980, p. 1538
6. LEYRLE, M. și HERVÉ, G., Norv. J. Chim., **2**, 1978, p. 233
7. DOMAILLE, P.J. și KNOTH, W.H., Inorg. Chem., **22**, 1983, p. 818
8. YAMASE, T. și TOMITA, K., Technionic Pub. Comp. Onc. **13**, 1992
9. YAMASE, T., TOMITA, K., Inorg. Chim. Acta, 162, 1990, p. 147
10. TOCHIKURA, T., NAKAMURA, S., TANABE, A. și YAMAMOTO, N., Virology, **164**, 1988, p. 542
11. YAMASE, T., Journal of the Chemical Society Dalton Trans., 1987, p. 1987
12. BOTAR, A., TOMA, E., GIURGEA, R., ROȘIORU, C., ROMAN, I., Studii și cercetări de biologie. Seria biologică animală, **46**, nr. 1, 1994, p. 25

Intrat în redacție: 4 VII 1995

OCTAVIAN RADOVICI
IOAN ROMAN

Estimarea potențialelor mixte de electrod ale superaliajelor pe baza compoziției lor chimice

C.Z.: 669.245

The paper proposes and defines the specific alloying potential, E_{sa}, as a complex electrochemical characteristic for each element, useful in mixed electrode potential computation and in the electrochemical design of the alloys chemical composition. A method to compute this elemental characteristic for nickel, copper, chromium, aluminium, cobalt, iron, tungsten, columbium, molybdenum, titanium and manganese, starting from the stationary potentials of eleven nickel based superalloys is described. This method was tested by comparing the computed and determined values and by examining the microstructural aspects of the potentiostatic polarised samples in the range from -250 to 950 ,Vs.c.e., or at fixed potential.

Proprietățile mecanice și de refractaritate ale superaliajelor cu baza nichel depind de numeroși factori structurali și compoziționali, ce rezultă dintr-o succesiune de operații metalurgice: elaborare, turnare, forjare, tratamente termice etc. Într-o măsură mai mare sau mai mică acești factori influențează și proprietățile electrochimice ale aliajelor, inclusiv potențialul mixt de electrod. În ceea ce privește însă această caracteristică, trebuie subliniat în mod deosebit rolul primordial al compoziției chimice.

Asocierea a două sau mai multe materiale metalice (metale pure, aliaje) sau compozite cu conductibilitate electrică ridicată, într-un mediu electrolitic, în diferite aplicații, va crea susceptibilități de distrugere corosivă pentru materialul cu un potențial mixt de electrod mai negativ, cu atât mai mari cu cât diferența potențialelor este mai mare.

Din acest motiv, deși superaliajele cu baza nichel sunt materiale cu rezistență ridicată la coroziune [1], cunoașterea și ajustarea potențialului lor mixt de electrod pot prezenta interes în multe situații practice. De asemenea, potențialul mixt de electrod al unui aliaj poate servi ca și criteriu de recunoaștere sau recepție a acestuia și în alte scopuri [2].

Partea experimentală

S-au studiat superaliajele cu baza nichel a căror compoziție chimică este notată în tabelul 1, din punct de vedere electrochimic (al potențialului mixt caracteristic).

Epruvetele au avut o formă cilindrică și dimensiunile ϕ10 x 15 mm, fiind pregătite prin șlefuire cu hârtie abrazivă granulația 240 și 600, iar în final degresate în benzen, la fierbere.

Electrolitul utilizat a fost acidul sulfuric, calitate p.a., 1N, preparat cu apă distilată.

Montajul experimental a cuprins celula de măsură cu capcitatea de 500 ml, cu doi electrozi, cel de referință fiind electrodul saturat de calomel, față de care vor fi exprimate, mai departe, toate potențialele mixte de electrod, măsurate și calculate și un milivoltmetru electronic cu rezistență mare la intrare. Durata de expunere în electrolitul de acid sulfuric, la 30°C, a fost variabilă dar în jur de 240 min.

Prof. dr. doc. OCTAVIAN RADOVICI, Universitatea Politehnică București, Facultatea de Chimie Industrială; ing. IOAN ROMAN, Metav S.A. București

Tabelul 1

SUPERALIAJE CU BAZA NICHEL

Nr. crt.	Marcă aliaj	Grupă superaliaj	Compoziția chimică, % greutate										
			Ni	Co	Fe	Cr	Mo	W	Nb	Ti	Al	Cu	Mn
1	MSRR 7040	durificare γ	48,8	20	0,5	20,5	5,9	0,1	0,1	2,2	0,5	0,1	0,5
2	HASTELLOY X		47,9	1,5	18,0	22,0	9,0	0,5	-	-	-	-	-
3	LH 10791		51,3	19,73	0,4	20,18	5,49	0,02	0,02	2,02	0,41	0,05	0,19
4	MSSR 7009		74,7	0,3	0,7	19,68	0,06	0,03	0,01	2,45	1,3	0,04	0,2
5	MSRR 7104		74,7	0,1	4,1	19,32	-	-	-	0,38	-	0,13	0,5
6	C242		58,1	10,1	-	21,0	10,8	-	-	0,2	0,2	-	-
7	INCONEL 100	durificare γ'	60,8	15,0	-	10,0	3,0	-	-	4,7	5,5	-	-
8	INCONEL 713		68,45	0,5	1,5	13,0	4,5	-	-	0,75	6,0	0,25	0,1
9	INCONEL 713C		72,2	0,37	0,11	13,62	4,38	0,05	2,16	0,97	5,91	0,01	-
10	GMR 235		48,01	15,0	10,0	15,5	5,0	-	-	2,0	4,0	-	0,13
11	LH 9853		60,14	9,52	0,07	8,89	0,02	10,13	0,01	1,51	5,52	0,02	-
12	NC13ADbc		71,89	0,5	0,25	12,0	4,5	-	-	0,7	6,0	0,25	0,1
13	LH 10683		61,7	8,62	0,09	16,26	1,67	2,63	0,89	3,45	3,38	0,03	0,1
14	LH 10664	durificare γ''	52,8	0,03	18,54	19,39	2,91	0,01	5,43	0,21	0,37	0,02	0,09
15	INCONEL 718		51,1	0,5	18,5	19,0	3,05	-	5,0	0,9	0,6	0,05	0,1

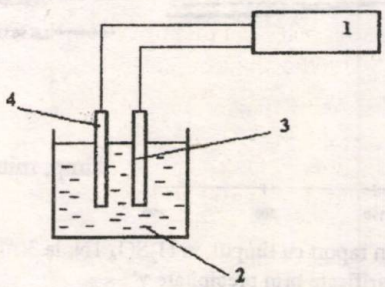


Fig. 1. Montaj experimental schematic:
1 – Milivoltmetru electronic E0302
2 – Celulă de măsură
3 – Electrod de lucru
4 – Electrod de referință

Rezultate experimentale și discuții

Examinarea variației potențialului mixt de electrod în timp, în cazul celor trei grupe curente de superaliaje cu baza nichel, superaliaje durificate prin durificarea soluției solide, (fig. 2), superaliaje durificate prin precipitate γ', (fig. 3) și superaliaje durificate prin precipitate γ'', evidențiază specificitatea acesteia în raport cu compoziția chimică a materialelor.

Fără excepție, materialele durificate prin durificarea soluției solide prezintă o pozitivare în timp a potențialului mixt de electrod, (fig. 2). Superaliajele cu baza nichel, durificate prin precipitate γ' au o comportare diferită; potențialul mixt de electrod evoluează în sens negativ și se situează în toate cazurile sub 0 mVe.s.c.

Superaliajele LH 10664 și INCONEL 718, asemănătoare superaliajelor durificate prin precipitate γ' se comportă și ele diferit, deși analiza microstructurală face greu distincție între precipitatele γ'' și γ'.

Este unanim acceptată, în literatura de specialitate, ideea că nu este posibilă calcularea potențialului mixt de electrod al unor materiale "polielectrodice", cum sunt aliajele cristaline în general, pe baza însumării ponderate a potențialelor electrochimice elementare. Aceasta se datorează mai multor factori între care interacțiunile elementelor de aliere în aliaj, formarea fazelor și compușilor, ca neomogenități de material, pasivizarea spontană diferențiată etc. O parte din aceste aspecte lipsesc în cazul materialelor amorfe.

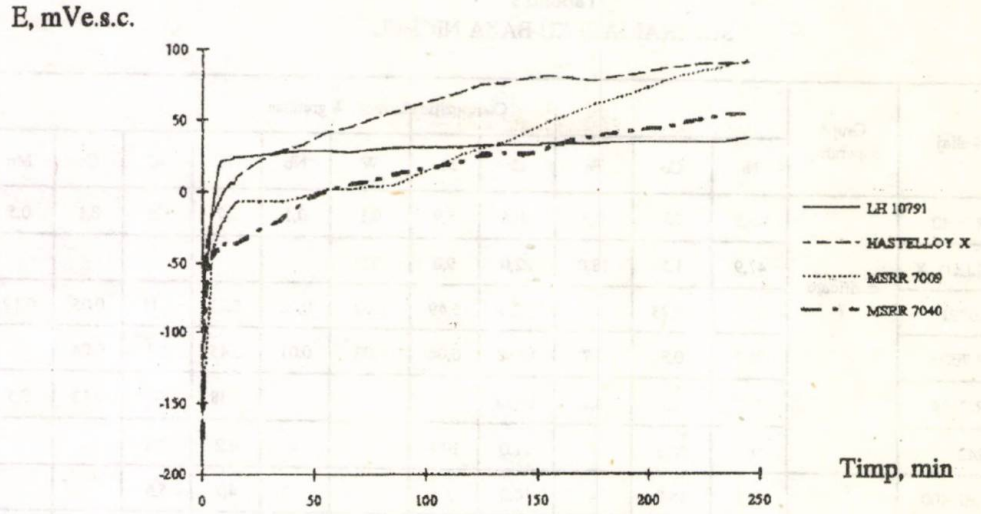


Fig. 2. Variația potențialului mixt de electrod în raport cu timpul, în H_2SO_4 1N, la 30°C, la superaliajele durificate prin durificarea soluției solide austenice

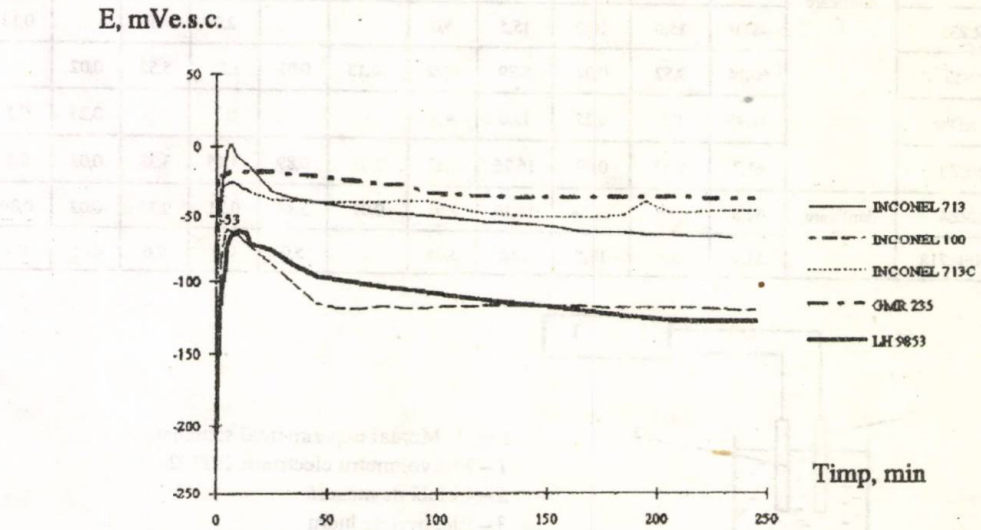


Fig. 3. Variația potențialului mixt de electrod în raport cu timpul, în H_2SO_4 1N, la 30°C, la superaliaje cu baza nichel durificate prin precipitate γ'

Totuși examinarea sumară a figurilor 2-3 permite stabilirea unor corelații între conținutul anumitor elemente în superaliaje și manifestarea lor electrochimică, în ceea ce privește mărimea și evoluția în timp a potențialului mixt de electrod.

Toate mărcile investigate din acest punct de vedere au prezentat o evoluție accentuată a potențialului în primele minute de expunere în electrolit, stabilizându-se relativ, după minimum 50 min. Acest interval de timp este indicat și în standardul ASTM G5-78, [3], în ceea ce privește menținerea probelor în electrolit înaintea începerii polarizării, considerându-se că după o oră interfața aliaj/soluție a atins un relativ echilibru, caracteristic.

Pornindu-se de la această valoare de potențial mixt de electrod, măsurat după o menținere în imersie de 60 min, s-a încercat estimarea prin calcul a unor "potențiale specifice de aliere", pentru nichel și principalele elemente de aliere ale superaliajelor cu baza nichel, care să poată fi utilizate în estimarea unui potențial mixt de electrod, E_M, al unui superaliaj cu baza nichel, în lipsa unor mijloace experimentale de măsurare, cât și în proiectarea unor compoziții chimice pe baza unui potențial mixt de electrod impus.

Noțiunea de potențial specific de aliere, E_{sa}, are semnificația unei caracteristici electrochimice elementare de tipul potențialului de electrod, incluzând însă toate influențele pe care le suferă elementul de aliere în aliaj, în urma vecinătății cu alte elemente, repartizării sale în faze și compuși, pasivizării etc.

S-au calculat potențialele specifice de aliere pentru nichel, cupru, crom, aluminiu, cobalt, fer, wolfram, niobiu, molibden, titan și mangan, prin rezolvarea unui sistem de unsprezece ecuații lineare:

$$C_{1,1} * E_{saNi} + c_{1,2} * E_{saCo} + \ldots\ldots + c_{1,11} * E_{saMn} = E_{M\ MSRR\ 7040}$$

$$C_{2,1} * E_{saNi} + c_{2,2} * E_{saCo} + \ldots\ldots + c_{2,11} * E_{saMn} = E_{M\ HASTELLOY\ X}$$

.....

$$C_{11,1} * E_{saNi} + c_{11,2} * E_{saCo} + \ldots\ldots + c_{11,11} * E_{saMn} = E_{M\ LH\ 10664}$$

Fiecare dintre aceste ecuații estimează potențialul mixt de electrod al unui superaliaj cu baza nichel, pornind de la însumarea ponderată (în funcție de concentrație) a potențialelor specifice de aliere, elementare.

Vectorul coloană cuprinde potențialele mixte de electrod măsurate la unsprezece superaliaje cu baza nichel, după 60 min de menținere în electrolit și notate $E_{M\ MSRR\ 7040}$, la fel, în ordine, pentru HASTELLOY X, LH 10791, MSRR 7009, INCONEL 100, INCONEL 713, INCONEL 713C, GMR 235, LH 9853, LH 9853, NC13Dbc și LH 10664 (tabelul 1).

Matricea coeficienților sistemului, cu elementele $c_{1,1}$, $c_{1,2}$ ...., $c_{11,11}$ cuprinde concentrația, în procente de greutate, a fiecărui element de aliere în fiecare din superaliajele considerate (tabelul 1). Vectorul necunoscutelor cuprinde potențialele specifice de aliere în superaliajele cu baza nichel, notat E_{sa}, pentru toate elementele de aliere incluse, menționate mai sus.

Sistemul de ecuații, compatibil, s-a rezolvat prin metoda Gaus, a eliminarii și a dat soluțiile din tabelul 2.

Tabelul 2

SERIA POTENȚIALELOR SPECIFICE DE ALIERE

Element	Esa, mVe.s.c.	Clasificare după potențialul de electrod standard [4]	Clasificare după capacitatea practică de pasivizare [5]
Cu	1067,10	Cu	Nb
Cr	37,44	Ni	Ti
Al	24,85	Co	Cu
Co	23,93	Fe	Al
Fe	6,23	Mo	Cr
Ni	-0,21	W	W
W	-57,84	Cr	Fe
Nb	-58,86	Nb	Ni
Mo	-98,65	Mn	Co
Ti	-144,61	Al	Mo
Mn	-2215,9	Ti	Mn

Cuprul și manganul, elemente ce intră în compoziția matricei de austenită, situate la extremitățile seriei de potențiale specifice de aliere calculate, confirmă caracteristicile lor termodinamice și influențează cel mai puternic, în ambele sensuri, valoarea potențialului mixt de electrod al superaliajelor care le conțin.

Elementele de aliere care formează în superaliaje faze și compuși (faze γ' și mai ales carburi și carbonituri primare și secundare), titan, molibden, niobiu și wolfram, conferă superaliajelor, la fel ca manganul, valori coborâte ale potențialului mixt de electrod. Chiar și nichelul, component de bază al fazei

durificatoare γ', se situează pe o poziție inferioară celei pe care i-ar atribui-o proprietățile sale termodinamice.

Singura excepție o constituie aluminiul, care, deși intră în compoziția fazei γ', are, din punct de vedere al potențialului specific de aliere, calculat, un caracter nobil mai pronunțat decât ar corespunde proprietăților sale termodinamice. Se poate pune această comportare pe seama capacității sale de pasivizare, binecunoscută.

Celelalte elemente de aliere, crom, cobalt, fer, elemente componente ale matricei de austenită, se grupează în zona superioară a seriei de potențiale specifice de aliere calculate.

Gruparea, în acest fel, a nichelului și elementelor de aliere ale superaliajelor cu baza nichel este confirmată experimental cu ocazia polarizării anodice potențiostatice sau la potențial fix, când se pot observa, la examinarea microstructurală ulterioară, dizolvări anodice tocmai la nivelul fazelor durificatoare γ' și γ'' și a carburilor secundare (fig. 4, a și b).

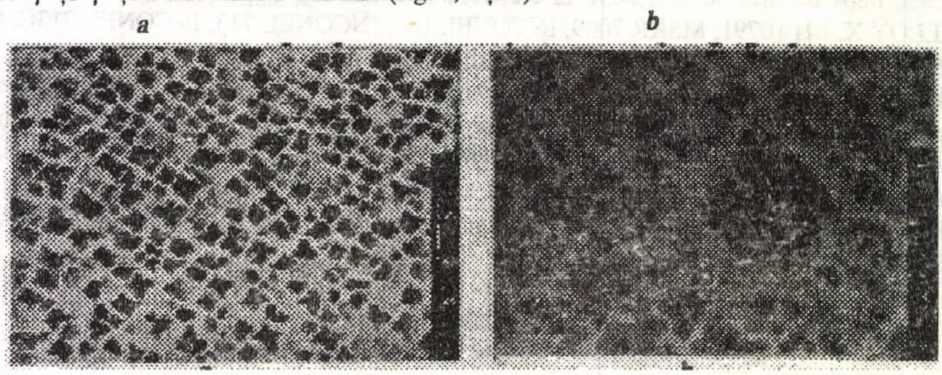


Fig. 4. *a*:MSRR 7047, X5000, E_{apl} = -150 mV, atac al fazei γ'*p*;
b: MSRR 7047, X5000, E_{apl} = + 800 mVe.s.c. Gol rămas după dizolvarea unei carburi

Raționalitatea valorilor prezentate pentru caracteristica electrochimică elementară propusă, este argumentată și de calculul unor potențiale mixte de electrod la alte superaliaje și compararea rezultatelor cu valorile măsurate experimental. Astfel, pentru patru superaliaje cu baza nichel, aparținând celor trei categorii de bază, s-au obținut, comparativ, rezultatele prezentate în tabelul 3.

Valorile calculate estimează cu precizie satisfăcătoare potențialele mixte de electrod, în special la superaliajele durificate prin durificarea soluției solide, mai omogene din punct de vedere microstructural și compozițional.

Tabelul 3

POTENȚIALE MIXTE DE ELECTROD CALCULATE ȘI MĂSURATE EXPERIMENTAL

Marcă aliaj	Potența mixt de electrod calculat, mVe.s.c.	Potențial mixt de electrod măsurat, mVe.s.c.
MSSR 71404	-278	-265
C242	-80	-86
LH 10683	-172	-150
INCONEL 718	-43	-30

Concluzii

Lucrarea evidențiază specificitatea evoluției potențialului mixt de electrod în timp, în raport cu marca și subgrupa de aliaj.

Potențialele specifice de aliere elementare, E_{sa}, calculate, permit estimarea prin mediere ponderată în funcție de concentrație, a potențialului mixt de electrod, la superaliajele cu baza nichel aparținând celor

trei subgrupe principale. Precizia metodei crește cu creșterea numărului de mărci de superaliaj luate ca bază de calcul a potențialelor specifice de aliere, acestea având o pronunțată conotație statistică.

Raționalitatea potențialelor specifice de aliere este argumentată în lucrare pe cale experimentală, atât prin compararea valorilor de potențial mixt măsurate cu cele calculate, cât și prin aspectele microstructurale observate la probele polarizate potențiostatic în domeniul -250÷950 mVe.s.c. sau la potențialul fix.

Aceeași modalitate de lucru, pe aceleași baze, poate fi aplicată și altor categorii de aliaje.

Bibliografie

1. *** Superalloys, Source Book- American Society for Metls, 1984
2. ROMAN, I. și MATEI, V., Rev. Chim. (București), nr. 1-3, 1991, p. 106
3. *** ASTM G5 - 78 - Standard reference method for making potentiostatic and potentiodynamic anodic polarisation measurements
4. RĂDOI, I., NEMEȘ, M. și RADOVAN, C., Electrochimie, Timișoara, Ed. Facla, 1974, p. 111
5. POURBAIX, M., Atlas d'équilibres électrochimiques, Paris, Gauthier-Villars & Co., 1963

Intrat în redacție: 22 VI 1995

Universitatea Tehnică "Gh.Asachi" Iași

FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ

Bdul. D. Mangeron nr. 71A
O.P. 10, CP 2007 - Iași - 6600
tel. 032/174420-135

CFCI - '97

CONFERINȚA FACULTĂȚII DE CHIMIE INDUSTRIALĂ

85 de ani de învățământ de Inginerie chimică la Iasi

IASI
23-25 octombrie 1997

PERSOANE DE CONTACT
– Prof.dr.ing. Ion Balasanian, tel.: 032-174420-176
– Prof.dr.ing. Valentin Popa, tel. 032-174420-202

Facultatea de Chimie Industrială
B-dul. D.Mangeron nr.71A
O.P. 10, CP 2007, Iași 6600
tel. 032 / 174420 - 135

TĂNASE DOBRE
NICOLAE GAVRILIȚĂ

Inginerie chimică aplicată în industria alimentară

Fabricarea dextrozei monohidrat

C.Z.: 664.16

The general relations regarding the property transport and their preservation as well as chemical kinetics, specific to the chemical engineering, are applied, function of the material particularities, to the unitary processes, as well, as to those of molecular transformation specific for the food industry. This particularization is discussed for the case of monohydrate dextrose production, in order to evidentiate the influence played by the production capacity upon the main equipment sizing (starch liquefier, saccharification reactor) as well as upon the utilities requirements (steam required for the liquefaction, water, etc.) and the effluent flowrates (flashdown steam, non-saccharifiable wastes).

Relațiile de conservare de transport și de cinetică chimică se aplică în scopuri de dimensionare tehnologică sau de simulare a funcționării fabricației utilajelor, fixate ca principiu constructiv, într-o schemă tehnologică de fabricație [1]. În cazul obținerii dextrozei monohidrat prin procedeul acid-enzimă [2] schema tehnologică este cea din figura 1.

Conform schemei considerate, materia primă folosită în acest proces o reprezintă tuberculii de cartofi, fructele și semințele care conțin amidon în proporție de peste 80% din substanța uscată, restul constituind substanțe insolubile. În această materie primă amidonul este conținut în macrogranule în care se află concentrate microgranule amidonoase de 5-20 μm aproape cristalizate [3].

O primă etapă a procesului o constituie formarea unei suspensii 10-15% substanță uscată formată din amidon tehnic, apă acidulată cu o soluție de acid clorhidric 30% la pH 4-5,5. După realizarea suspensiei prin amestecare, aceasta este introdusă într-un încălzitor tip țeavă în țeavă spre a fi lichefiată. Într-o primă etapă suspensia este încălzită până la o temperatură de 130÷135°C pentru a fi ajutată lichefierea amidonului după care acest proces de lichefiere continuă dar fără aport de căldură din exterior, astfel încât o parte din energia acumulată este cedată în exterior.

Amestecul, ce părăsește schimbătorul de căldură, este introdus într-un vas cu amestecare pentru neutralizarea HCl prin adaos de Na_2CO_3 30%, apoi intră într-un vas de detentă. Detenta are loc la 80°C, după care amestecul este introdus într-o centrifugă de unde rezultă un deșeu solid ce conține proteine (mai mult de 60%) și celuloze. Soluția mumă care se va răci până la 60°C este supusă ajustării *p*H până la valoarea 5,5 corespunzător condițiilor de lucru din zaharificator.

În continuare are loc zaharificarea biochimică în prezență de amiloglucozidază la 60°C într-un reactor considerat cu amestecare perfectă.

Produsul rezultat din reactor este inactivat termic la 80°C și apoi purificat (îndepărtarea prin schimb ionic a Na^+ și Cl^-). Dextroza purificată este concentrată prin evaporare, cristalizată și apoi amestecul cristale-soluție este centrifugat, soluția recirculându-se spre a fi concentrată prin evaporare.

Cristalele de dextroză sunt supuse unor procese de afânare cu aer comprimat, uscare și sitare, dextroza monohidrat rezultată urmând a fi ambalată și depozitată.

Conf. dr. ing. TĂNASE DOBRE, Universitatea Politehnica București, Facultatea de Inginerie Chimică;
ing. NICOLAE GAVRILIȚĂ, Iprochim S.A. București

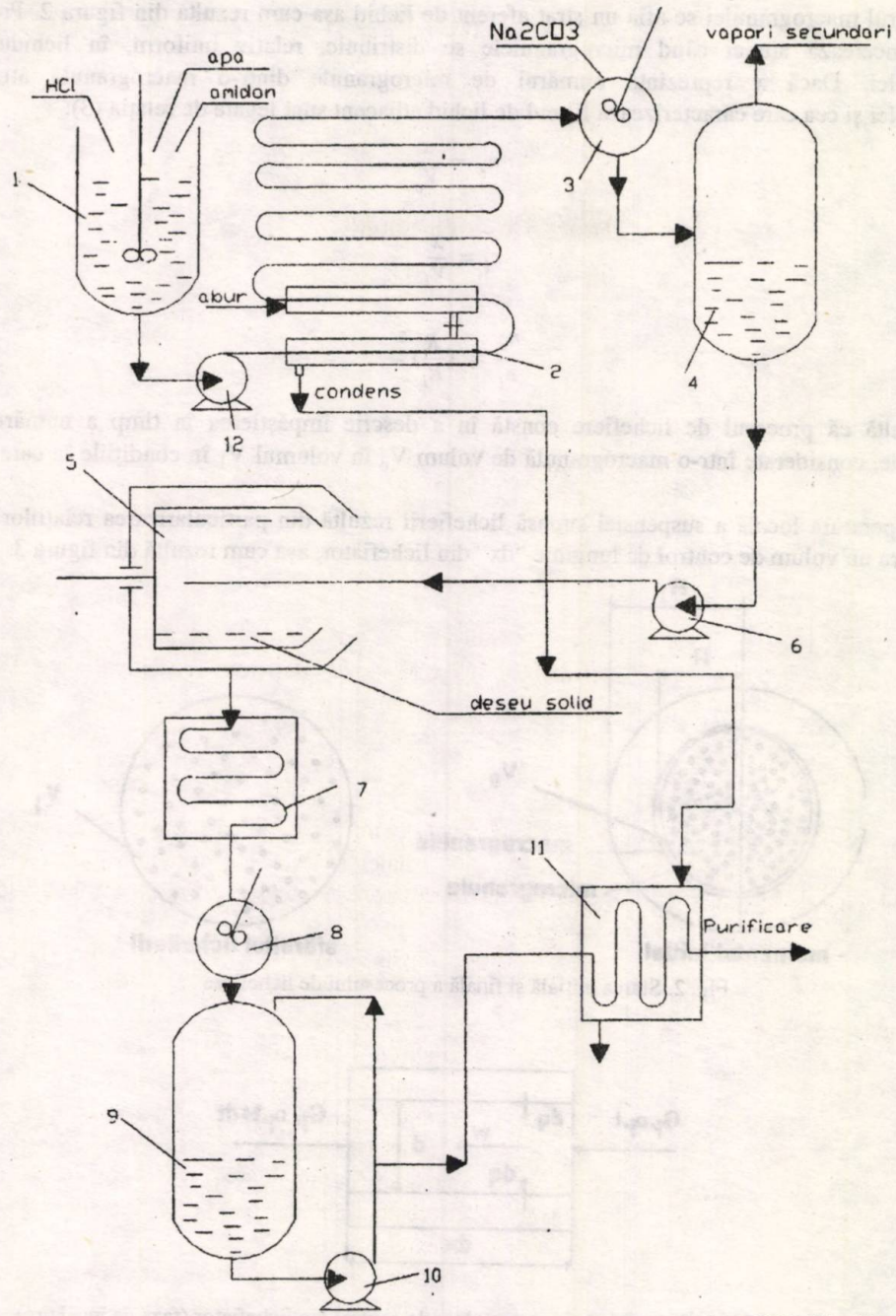


Fig. 1. Schema de fabricație

1-vas de amestecare; *2*-încălzitor țeavă în țeavă; *3*-vas de neutralizare; *4*-vas de detentă; *5*-filtru tip centrifugă; *6, 10, 12*- pompe centrifuge; *7*-răcitor; *8*-vas de amestecare; *9*-reactor de zaharificare; *11*-încălzitor

Schema prezentată evidențiază că lichefiatorul de amidon și reactorul de zaharificare sunt utilaje de o importantă specificitate. Datorită acestui fapt discuția se concentrează asupra modelării matematice a funcționării acestora.

Modelul matematic al lichefiatorului

Lichefierea amidonului constă în spargerea macrogranulelor și împrăștierea difuzivă a microgranulelor în mediul exterior. Acest lucru se realizează prin încălzirea amestecului într-un schimbător țeavă în țeavă când, datorită acidului clorhidric din soluție, se creează pe membrana macrogranulei o presiune osmotică, care determină spargerea acesteia, astfel încât macrogranulele se pot împrăștia.

În jurul macrogranulei se află un strat aferent de lichid așa cum rezultă din figura 2. Procesul de lichefiere încetează atunci când microgranulele se distribuie, relativ uniform, în lichidul aferent macrogranulei. Dacă x reprezintă numărul de microgranule dintr-o macrogranulă atunci raza macrogranulei și cea care caracterizează filmul de lichid adiacent sunt legate de relația (3):

$$n_o = \frac{x}{V_o} \tag{1}$$

$$n_l = \frac{x}{V_l} \tag{2}$$

$$\frac{n_o}{n_l} = \left(\frac{R}{R_l}\right)^3 \tag{3}$$

Rezultă că procesul de lichefiere constă în a descrie împăștierea în timp a numărului x de microgranule, considerate într-o macrogranulă de volum V_o în volumul V_l în condițiile în care acesta se încălzește.

Temperatura locală a suspensiei supusă lichefierii rezultă din particularizarea relațiilor de bilanț termic pentru un volum de control de lungime "dx" din lichefiator, așa cum rezultă din figura 3.

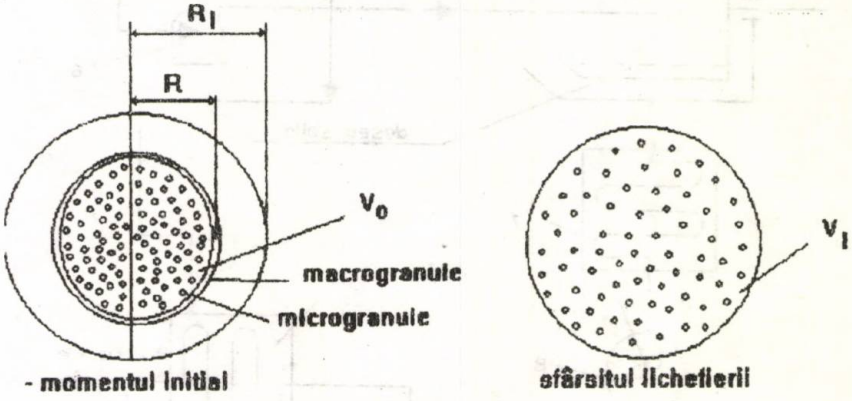


Fig. 2. Starea inițială și finală a procesului de lichefiere

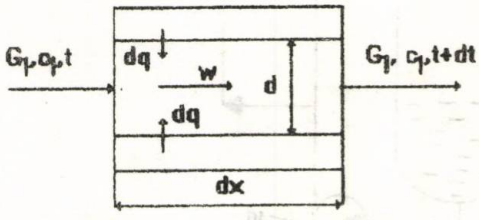


Fig. 3. Bilanț și transfer termic pentru un volum de control din lichefiator (faza de încălzire)

Rezultă astfel relația (4) care se scrie ca ecuație diferențială (5) pentru care condiția inițială este x=0, t=t_1.

$$dq = G_1 \cdot c_1 \cdot dt = K \cdot \pi \cdot d(\theta - t) \cdot dx \tag{4}$$

$$\frac{dt}{dx} = \frac{K \cdot \pi \cdot (\theta - t)}{G_1 c_1} \tag{5}$$

Ecuația (5) caracterizează încălzirea suspensiei de amidon.

Procesul de împrăștiere difuzivă a microgranulelor de amidon se caracterizează ca un proces invers

coagulării pentru care în acord cu [4] se utilizează ecuația cu derivate parțiale (6)

$$\frac{\partial n}{\partial \tau} = D \cdot \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \cdot \left(r^2 \cdot \frac{\partial n}{\partial r}\right) \tag{6}$$

Eliminând cu relația (7) timpul din expresia (6) aceasta ia forma (8):

$$\partial \tau = \frac{\partial x}{w} \tag{7}$$

$$w \cdot \frac{\partial n}{\partial x} = D \cdot \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \cdot \left(r^2 \cdot \frac{\partial n}{\partial r}\right) \tag{8}$$

Condițiile inițiale și la limită, conform figurii 2, folosite în integrarea relației (8) sunt:

$$x = 0 \quad n = 0 \qquad r \leq R \tag{9}$$

$$x > 0 \quad \frac{\partial n}{\partial x} = 0 \qquad r = 0 \tag{10}$$

$$x > 0 \quad \frac{\partial n}{\partial r} = 0 \qquad r = R \tag{11}$$

După atingerea temperaturii de 130-135°C amestecul circulă prin schimbătorul de căldură fără a mai fi încălzit până la terminarea lichefierii. Pentru această porțiune modelul matematic ((5), (8), (9), (10), (11)) trebuie modificat astfel încât să se descrie răcirea masei supusă lichefierii ca urmare a disipării de căldură în mediul adiacent. În baza figurii 4 răcirea este descrisă de ecuația diferențială (13) cu condiția inițială (14).

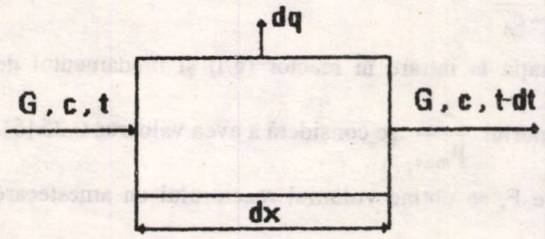


Fig. 4. Bilanț și transfer termic pentru un volum de control din lichefiator (faza de răcire)

$$-G_1 \cdot c_1 \cdot dt = dq = \alpha_{ext} \cdot \pi \cdot d\,(t - t_e) \cdot dx \tag{12}$$

$$\frac{dt}{dx} = -\frac{\alpha_{ext} \cdot \pi \cdot d\,(t - t_e)}{G_1 \cdot c_1} \tag{13}$$

$$x = x_1 \qquad t = 135°C \tag{14}$$

Împrăștierea difuzivă a microgranulelor este descrisă tot de relația (6) transformându-se în relația (15) pentru care condițiile inițiale și la limită sunt exprimate de (16) și (17).

$$w \cdot \frac{\partial n}{\partial r} = D \cdot \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \cdot \left(r^2 \cdot \frac{\partial n}{\partial r}\right) \tag{15}$$

$$x > x_1 \qquad \frac{\partial n}{\partial x} = 0 \qquad r = 0 \tag{16}$$

$$x \to x_f \qquad n = n_t \qquad 0 < r < R_t \tag{17}$$

În cele de mai sus coeficientul de difuzie a microgranulei se calculează cu relația Einstein:

$$D = \frac{k \cdot T}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot a} \tag{18}$$

Aici vâscozitatea suspensiei se calculează în funcție de volumul local de fază solidă (ϕ)

$$\eta = \eta_c \cdot (1 + 2,5 \cdot \phi) \tag{19}$$

Scăderea vâscozității fazei continui ca urmare a încălzirii se exprimă cu relația (20):

$$\eta_c = \eta_{co} \cdot \exp[-\beta \cdot (t - t_0)] \tag{20}$$

Calculul reactorului de zaharificare

Reactorul de zaharificare este de tipul cu amestecare perfectă continuă. Pentru acest reactor interesează tehnologic volumul său.

Cinetica reacției de transformare a amidonului la glucoză în prezența amiloglucozidazei, se exprimă printr-o relație de tip Monod, pentru care viteza de reacție este:

$$v_r = r_c = \frac{\mu_{max} \cdot c_c \cdot c_A}{k_m + c_A} \tag{21}$$

Considerând că în reactor procesul este complet controlat cinetic, fără limitare de transfer de masă, cu condiția constanței concentrației de enzimă (22) se obține relația (23) ce leagă volumul acestuia de debitul de alimentare și randamentul de transformare.

$$\frac{dc_c}{d_\tau} = 0 \tag{22}$$

$$\frac{F}{V} = \frac{\mu_{max} \cdot c_A}{k_m + c_A} \tag{23}$$

Concentrația c_A se obține cunoscând concentrația la intrare în reactor (g/l) și randamentul de transformare a amidonului în glucoză (95%).

Pentru μ_{max} se consideră valoarea 0,5 h^{-1}, iar raportul $\frac{k_m}{\mu_{max}}$ se consideră a avea valoarea 0,25 [5].

În consecință, cunoscând debitul de alimentare F, se obține volumul reactorului cu amestecare perfectă.

Bilanțuri de materiale și bilanțuri termice (pentru principalele utilaje de instalație)

Servesc calculului necesarului de utilități sau debitelor de efluenți. Ele se particularizează după cum urmează:

- Pentru vasul de realizare a suspensiei:

Bilanț total de materiale

$$G_s = G_a + G_{at} + G_{ht} \tag{24}$$

Bilanțuri parțiale de materiale :

$$G_{ap} = \frac{G_d \cdot M_a}{M_d} \tag{25}$$

$$G_{at} = \frac{G_{ap}}{c_{am}} \tag{26}$$

$$G_a = \frac{G_{at}}{r_{sl}} \tag{27}$$

$$G_{hp} = \frac{G_d \cdot M_h}{M_d} \tag{28}$$

$$G_{ht} = \frac{G_{hp}}{c_h} \tag{29}$$

-Pentru schimbătorul de căldură

$$G_s \cdot c_p \cdot (t_f - t_i) = G_{ab} \cdot r_{ab} \quad \text{- bilanț termic} \tag{30}$$

Pentru expandor:

$$G_m = G_v \cdot G_l \quad \text{- bilanț total de materiale} \tag{31}$$

$$G_m \cdot h = G_v \cdot h'' + G_l \cdot h \quad \text{- bilanț termic} \tag{32}$$

$$G_m \cdot c_{\alpha\alpha} = G_l \cdot c_{af} \quad \text{- bilanț parțial de materiale} \tag{33}$$

- Pentru centrifugă

$$G_l = G_{lm} + G_{ll} \quad \text{- bilanț total de materiale} \tag{34}$$

$$G_l \cdot c_s = G_{lm} \cdot (1-u) + G_{ll} \cdot c_{sm} \quad \text{- bilanț parțial de materiale} \tag{35}$$

$$G_{lm} = \frac{G_l \cdot c_s}{l-u} \quad \text{- bilanț parțial de materiale} \tag{36}$$

Rezultate și interpretarea lor

Relațiile anterior discutate sunt organizate într-un program de calcul ce descrie funcționarea procesului de la un utilaj la altul în acord cu schema tehnologică considerată.

Rezolvarea modelului matematic al lichefiatorului se face prin integrare numerică într-un spațiu bidimensional *x-r*. Această cerință este impusă de faptul că modelul cuprinde o ecuație diferențială (t=f(x)) și o ecuație cu derivate parțiale ($\underline{n}=f(x,r)$).

Astfel, discretizarea ecuațiilor (5)÷ (11) sau (13)÷ (17) dau exprimarea numerică a modelului care pentru faza de încălzire, aceasta este prezentat în relațiile (37)÷(40).

$$t[x+1] = t[x] + \frac{K \cdot \pi \cdot d \cdot (\theta - t[x])}{S \cdot c_p} \cdot \Delta x \tag{37}$$

$$b[x+1, r] = b[x, r] + \left(\frac{b[x, r+1] + b[x, r-1]}{2} - bx, r + \frac{bx, r - bx, r-1}{r}\right) \tag{38}$$

$$b[x+1,0] = b[x,0];\ b[x+1,R_l] = b[x,R_l] \tag{39}$$

$$x = n \cdot \Delta x; \quad r = m \cdot \Delta r; \quad \frac{D \cdot \Delta_\tau}{(\Delta r)^2} = \frac{1}{2} \tag{40}$$

Figurile 5÷11 centralizează calculele efectuate, în baza celor mai sus prezentate, atunci când debitul de dextroză produsă variază între 5 și 100 kg/h în condițiile în care raportul solid/lichid în formarea suspensiei inițiale este 1/10, 1,4/10 respectiv 1,8/10. Nu s-au efectuat calcule la rapoartele solid/lichid mai mari deoarece în aceste condiții rezultă un lichefiat foarte vâscos care pune probleme în fazele de filtrare, purificare și zaharificare. Evoluția lichefierii amidonului în lungul schimbătorului de căldură ce servește acestui scop rezultă din figura 5.

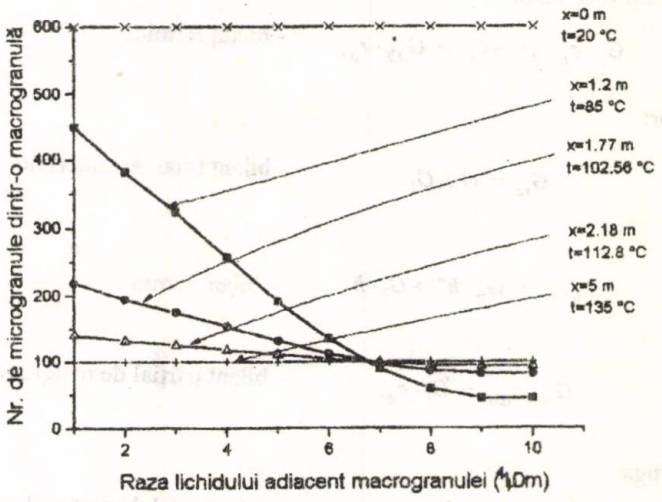


Fig. 5. Distribuția radială a numărului de microgranule dintr-o macrogranulă pentru diferite poziții în lichefiator

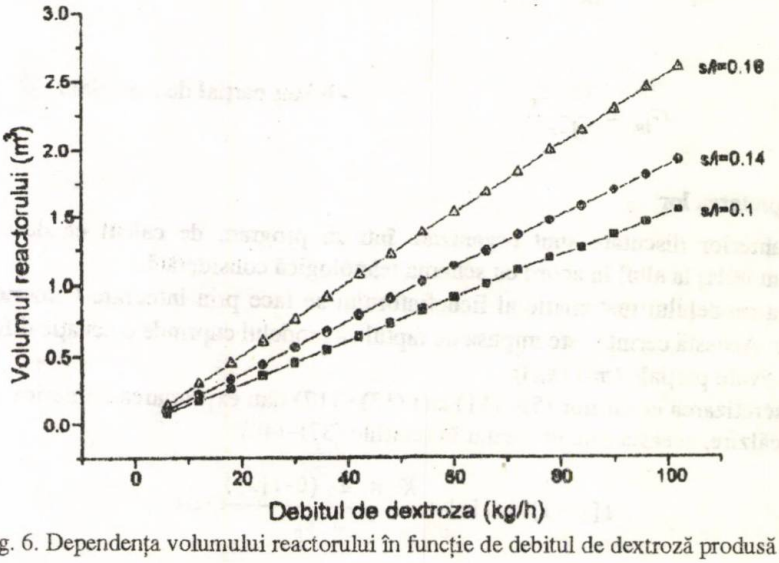


Fig. 6. Dependența volumului reactorului în funcție de debitul de dextroză produsă

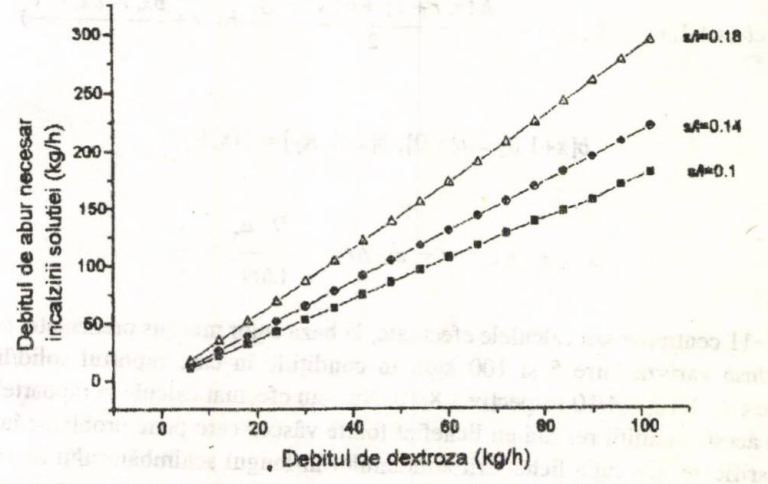


Fig. 7. Dependența debitului de abur necesar lichefiatorului de debitul de dextroză

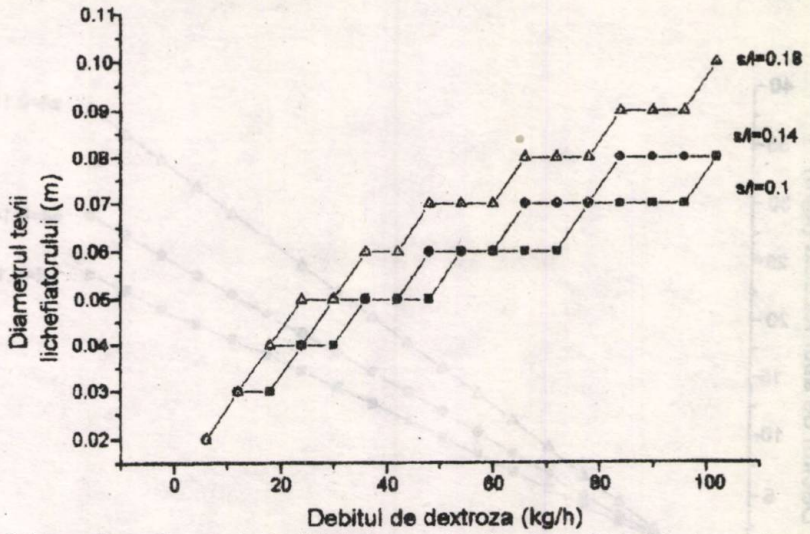


Fig. 8. Dependența diametrului țevii lichefiatorului în funcție de debitul de dextroză produsă

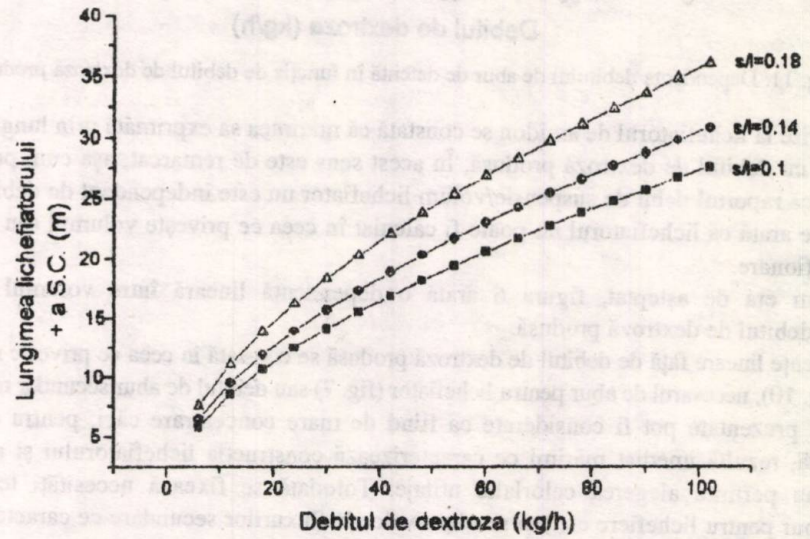


Fig. 9. Dependența lungimii lichefiatorului de debitul de dextroză produsă

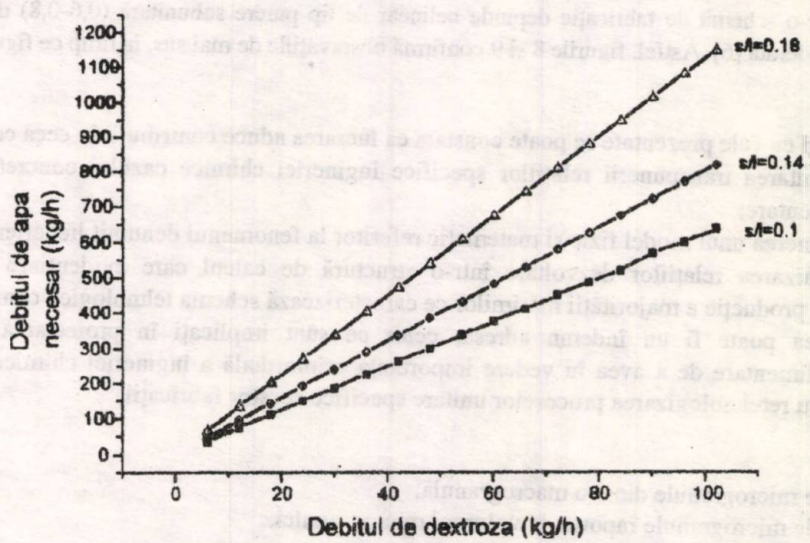


Fig. 10. Necesarul de apă tehnologică

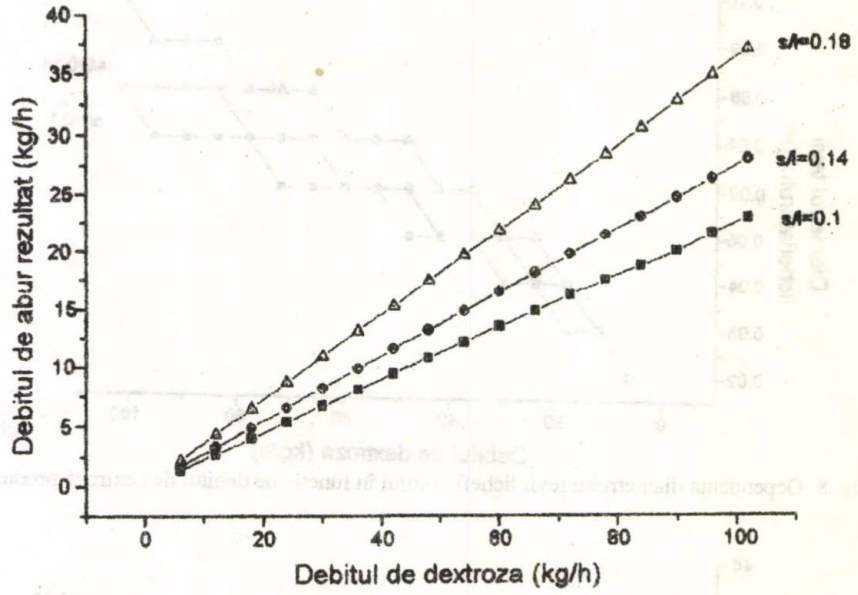


Fig. 11. Dependența debitului de abur de detentă în funcție de debitul de dextroză produsă

Cu referire la lichefiatorul de amidon se constată că mărimea sa exprimată prin lungime și diametru crește nelinear cu debitul de dextroză produsă. În acest sens este de remarcat, așa cum poate rezulta din figurile 8 și 9, că raportul debit de suspensie/volum lichefiator nu este independent de debitul de dextroză produsă ceea ce arată că lichefiatorul nu poate fi calculat în ceea ce privește volumul său prin identitatea timpului de staționare.

Așa cum era de așteptat, figura 6 arată o dependență lineară între volumul reactorului de zaharificare și debitul de dextroză produsă.

Dependențe lineare față de debitul de dextroză produsă se constată în ceea ce privește necesarul de apă tehnologică (fig. 10), necesarul de abur pentru lichefiator (fig. 7) sau debitul de abur secundar rezultat (fig. 11).

Figurile prezentate pot fi considerate ca fiind de mare concentrare căci, pentru o capacitate de producție fixată, rezultă imediat mărimi ce caracterizează construcția lichefiatorului și a reactorului de zaharificare sau permite alegerea celorlalte utilaje. Totodată se fixează necesități tehnologice (apă tehnologică, abur pentru lichefiere etc.) și se obțin valorile fluxurilor secundare ce caracterizează schema tehnologică considerată.

Calculele efectuate regăsesc în parte în observațiile publicate, conform cărora volumul utilajelor directoare dintr-o schemă de fabricație depinde nelinear de tip putere subunitară (0,6-0,8) de capacitatea de producție considerată [6]. Astfel, figurile 8 și 9 confirmă observațiile de mai sus, în timp ce figura 6 o infirmă.

Concluzii

În acord cu cele prezentate se poate constata că lucrarea aduce contribuții în ceea ce privește:

- dezvoltarea transpunerii relațiilor specifice ingineriei chimice cazului concret de fabricare a dextrozei alimentare;
- propunerea unui model fizic și matematic referitor la fenomenul denumit lichefierea amidonului;
- organizarea relațiilor dezvoltate într-o structură de calcul care evidențiază dependența de capacitatea de producție a majorității mărimilor ce caracterizează schema tehnologică considerată.

Lucrarea poate fi un îndemn adresat celor ce sunt implicați în proiectarea sau cercetarea fabricațiilor alimentare de a avea în vedere importanța primordială a ingineriei chimice în proiectarea, dezvoltarea sau retehnologizarea proceselor unitare specifice acestor fabricații.

Notații

x - numărul de microgranule dintr-o macrogranulă;
n_0 - numărul de microgranule raportat la volumul microgranulei;
R - raza macrogranulei, m;

R_l - raza lichidului adiacent macrogranulei, m;
n_l - număr limită de microgranule din unitatea de volum;
V_o - volumul macrogranulei, m^3;
θ- temperatura aburului, °C;
D - coeficient de difuzie a microgranulelor, m^2/s;
t_e - temperatura mediului exterior în care se află lichefiatorul, °C;
a - raza microgranulei, m;
k - constanta Boltzmann;
η - vâscozitatea suspensiei, kg/m*s;
ϕ - fracția volumică a solidului, m^3/m^3;
w - viteza suspensiei prin conductă, m/s;
η_∞ - vâscozitatea apei la 20°C;
μ_{max} - viteza specifică maximă posibilă, s^{-1};
k_m - constanta Monod, referitoare la substrat, (g/l);
c_a - concentrația substratului (amidonului) la ieșirea din reactor, g/l;
c_c - concentrația complexului enzimatic, g/l;
G_{at} - debit de amidon tehnic, kg/h;
G_{ap} - debit de amidon pur, kg/h;
G_s- debit de soluție, kg/h;
G_a - debit de apă, kg/h;
G_{hp} - debit de HCl pur, kg/h;
G_{ht} - debit de HCl tehnic, kg/h;
G_d - debit de dextroză, kg/h;
M_a - masa moleculară a amidonului, kg/kmol;
M_d - masa moleculară a dextrozei, kg/kmol;
M_h - masa moleculară a HCl, kg/kmol;
c_{am} - concentrația masică a amidonului, kg amidon/kg amestec;
c_h - concentrația masică a HCl, kg HCl/kg soluție;
r_{sl} - raportul solid - lichid în pregătire pentru lichefiere;
G_V - debitul de vapori ce ies din expandor, kg/h;
G_l - debitul soluției de amidon ce iese din expandor, kg/h;
h'' - entalpia vaporilor, j/kg;
h' - entalpia soluției de amidon, j/kg;
c_{aa},c_f - concentrația fazei solide la intrarea și respectiv la ieșirea din expandor, kg solid/kg soluție;
G_{ll} - debitul de soluție mumă la ieșirea din centrifugă, kg/h;
G_{lm} - debitul de precipitat (turtă la ieșire din centrifugă), kg/h;
c_s - concentrația solidului nedizolvat;
c_{sm} - concentrația de solid din soluția mumă, kg solid/kg soluție mumă;
u - umiditatea precipitatului rezultat, kg apă/kg precipitat;
V - volumul reactorului, mc;
$t(x)$ - temperatura în lungul schimbătorului de căldură, °C;
$b(x,r)$ - distribuția microgranulelor în lungul schimbătorului de căldură și după rază r în filmul de lichid adiacent macrogranulei, adim;
Δx - pas de integrare după lungimea lichefiatorului, m;
Δr - pas de integrare după raza macrogranulei înconjurată de lichid, m;
m,n - parametrii de ordine a rețelei bidimensionale.

Bibliografie

1. BRATU, Em., Operații unitare în ingineria chimică, **1**, Ed. Tehnică, București, 1983
2. BANU, C., Biotehnologii în industria alimentară, Ed. Tehnică, București, 1987
3. NENIȚESCU, C., Chimie organică, **2**, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1968
4. LEVICH, V.G., Physico-Chemical Hydrodynamics, Pergamon Press, Londra, 1962
5. MILLER, R. și MELICK, M., Chemical Engineering, **2**, 1987, p. 112
6. SMIGELSCHI, O. și WOINAROVSCHY, Al., Optimizarea proceselor în industria chimică, Ed. Tehnică, București, 1978

Intrat în redacție: 23 VIII 1995

SEMAGHIUL BIRGHILĂ

Analiza conținutului de microelemente din mediul marin prin spectrometrie de emisie atomică cu plasmă cuplată inductiv (ICP-AES)

C.Z.: 543.42

The paper presents the microelements content analysis (i.e. Al, B, Cr, Fe, Mn, Mo, Ni, P, Sb, Si, Sn, Ti, Zr) in the Black Sea area marine medium, by inductive coupled plasma atomic emmission spectrometry.
The studied elements concentration ranges 0.1-1014.2 µg/L.

Determinarea conținutului de microelemente din zona sudică a litoralului românesc al Mării Negre, prezintă importanță majoră, deoarece această zonă cuprinde ape uzate (industriale și menajere), cu conținut ridicat de microelemente, care pot influența procesele fizice, chimice și biologice.

Numeroase studii au arătat că principalul agent de poluare a mării în sectorul românesc este Dunărea, care străbate în drumul său zone industriale, agricole și urbane [1].

În lucrare se prezintă analiza conținutului de microelemente (Al, B, Cr, Fe, Mn, Mo, Ni, P, Sb, Si, Sn, Ti, Zr) din zona Mării Negre, utilizând ca tehnică de analiză spectrometria de emisie atomică cu plasmă cuplată inductiv (ICP-AES).

Pentru realizarea studiului propus au fost prelevate probe de apă în perioada martie-octombrie 1996, de-a lungul litoralului românesc al Mării Negre din următoarele puncte: 1. Midia; 2. Mamaia; 3. Constanța - port; 4. Agigea; 5. Costinești; 6. Vama Veche.

Probele de apă au fost recoltate de la suprafață, la 10 m de mal.

Mod de lucru

Determinările experimentale au fost realizate cu un spectrometru ICP-AES, SPECTROFLAME tip P, furnizat de firma Spectro-Germania.

Pentru etalonarea aparatului s-au utilizat soluții etalon conținând 10 mg/l din fiecare element, preparate din săruri spectral pure ale elementelor analizate. Din aceste soluții etalon s-au obținut seriile de soluții de lucru. Argonul de puritate 99,99% este folosit atât pentru susținerea torței de plasmă, cât și la introducerea în ICP a probelor sub formă de aerosoli, ca gaz purtător.

Debitul gazului purtător este de 1 l/min, iar generatorul de radiofrecvență prezintă o putere de 2,5 KW și o frecvență de 27,12 MHz.

Temperatura plasmei se situează în intervalul 8000-9000 K [2].

Rezultate și discuții

În tabelul 1 sunt prezentate valorile conținutului mediu de microelemente pentru fiecare punct de colectare, cât și lungimile de undă la care s-au efectuat determinările.

Chim. BIRGHILĂ SEMAGHIUL, Universitatea Ovidius, Constanța

Tabelul 1

VALORILE CONȚINUTULUI MEDIU DE MICROELEMENTE

Nr. crt.	Element	λ, nm	Concentrația µg/l, Probe					
			1	2	3	4	5	6
1	Al	308,215	24,9	44,32	28,2	22,82	66,1	28,4
2	B	249,770	2466,2	2582,5	2531,2	2435,0	2645,1	2941,8
3	Cr	267,711	3,6	5,46	5,34	2,98	4,65	4,06
4	Fe	259,940	23,5	27,45	8,3	5,0	41,22	22,96
5	Mn	257,600	7,9	18,16	2,75	5,24	5,66	10,42
6	Mo	203,844	11,8	7,22	6,58	17,06	27,6	12,62
7	Ni	231,603	18,6	19,58	12,58	18,34	3,29	11,7
8	P	178,287	171,6	83,9	51,38	67,42	68,6	50,3
9	Sb	206,800	2,84	4,24	0,68	5,66	2,4	6,08
10	Si	251,611	448,3	355,4	451,8	585,5	651,5	1014,2
11	Sn	189,980	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
12	Ti	334,940	0,26	0,76	0,48	0,36	0,24	0,1
13	Zr	367,127	14,3	53,7	55,04	41,84	111,92	37,8

Concentrația elementelor analizate variază în domeniul 0,1-1014,2 µg/l. Se constată evoluții diferite ale conținutului majorității elementelor analizate în punctele studiate; aceste variații au cauze multiple:

- în zona mării, unde curenții litoralului sunt diferiți ca intensitate și direcție, are loc o modificare permanentă a conținutului de microelemente;
- volumul și conținutul de ape uzate (industriale și menajere), deversate de orașele și centrele industriale plasate în zona de litoral a mării;
- depozitarea în sedimente a microelementelor prin precipitare, adsorbție sau formare de combinații complexe cu liganzii prezenți în apă;
- multitudinea de interacții sediment-apă, ce pot apare ca urmare a compoziției chimice a sedimentelor nisipoase.

Concluzii

Studiul realizat evidențiază că tehnica de analiză ICP-AES permite determinarea simultan/ secvențială a unui număr mare de elemente din probe de apă, prezentând avantajul reducerii timpului de lucru și totodată obținerea unor limite de detecție scăzute.

Prin examinarea și compararea rezultatelor obținute cu datele din literatură se poate afirma că poluarea cu microelemente, în zona studiată, se află sub concentrația limită admisă [3].

Bibliografie

1. Equipe COUSTEAU, The Danube - For whom and for what, Find report, 1993
2. TYLER, G., Spectroscopy Europe, **7**, 1995, p. 14
3. WESTERLUND, S. și OHMAN, P., Marine Chemistry, **35**, 1991, p. 199

Intrat în redacție: 18 XII 1996

ALEXANDRINA CENAN
CONSTANTIN MĂRUȚOIU
VICTOR SLĂVESCU

Caracterizarea pulberii de dietilaminoetilceluloză utilizată în cromatografia pe strat subțire

C.Z.: 544.844:661.728

This paper presents the physical - chemical characteristics, as well as the chromatographic behaviour, of the DEAE-cellulose R powder as compared to the DEAE - cellulose Riedel de Haen, used as stationary phase in Thin Layer Chromatography.

Cunoașterea proprietăților și caracteristicilor fazelor staționare face posibilă utilizarea și alegerea corectă a acestora în rezolvarea diferitelor probleme de separare. Dietilaminoetilceluloza (DEAE-celuloză) ocupă un loc important în rândul celulozelor modificate chimic, utilizate în cromatografia cu schimb ionic pentru separarea diferitelor clase de substanțe: acizi nucleici, nucleotide, steroizi, amino-acizi, cationi metalici etc. [1-4].

Obținerea DEAE-celulozei pentru cromatografia pe strat subțire se poate realiza fie prin reacția hidroxietilcelulozei cu dietilamina [5,6], fie prin eterificarea celulozei alcalinizate cu 2-clor-etil-dietil-amino clorhidrat în mediu apos [7,8] sau în prezența epiclorhidrinei [9]. În funcție de materia primă de la care s-a plecat și de tratamentul aplicat celulozei, ce urmează a fi eterificată, se obțin DEAE-celuloze cu grade de eterificare diferite [10].

Pentru a caracteriza pulberile de DEAE-celuloză obținută s-a făcut un studiu comparativ privind: analiza elementară, difractometria de raze X, absorbția în IR, suprafața specifică, gradul de alb, densitatea aparentă și comportarea cromatografică, cu pulberea de DEAE-celuloza Riedel de Haen.

Partea experimentală

Sinteza DEAE-celulozei

Având în vedere etapele de obținere a pulberii de DEAE-celuloză, s-au încercat mai multe variante de preparare a acesteia prin eterificarea celulozei (din surse diferite) cu 2-clor-etil-dietil-amino clorhidrat (sintetizat prin clorurarea dietilaminoetanolului). În toate cazurile reacția de eterificare are loc la temperatura de 80-90°C. Din variantele încercate cele mai bune rezultate s-au obținut utilizând următorul mod de lucru:

Într-un balon prevăzut cu agitare mecanică, pâlnie de picurare, refrigerent ascendent și termometru, se amestecă la 0°C 50 g celuloză cu 250 ml NaOH 19%. După mercerizare se adaugă în picături o soluție formată din 35 g 2 cloretil-dietilamino clorhidrat dizolvate în 45 ml apă și se menține amestecul sub agitare continuă la 80-85°C. După 30 min amestecul se răcește la 0°C și se adaugă 250 ml NaOH 1 N în porțiuni mici, continuându-se agitarea. Suspensia se filtrează și se spală succesiv de 3-4 ori cu o soluție NaOH 1N și HCl 1N. Precipitatul filtrat se suspendă în apa distilată și se lasă în repaus; după 24 h suspensia se filtrează și se spală cu apă distilată până la *p*H neutru. Ultima spălare se face cu alcool etilic. Produsul obținut se usucă în etuvă la 80°C, timp de 4 h și apoi este măcinat.

DEAE-celuloza obținută a fost caracterizată prin: analiza elementară, difracție în raze X, spectroscopie IR, măsurători de suprafață specifică, grad de alb, densitate aparentă și testare cromatografică pe strat subțire.

Chim. ALEXANDRINA CENAN, dr. chim. CONSTANTIN MĂRUȚOIU și ing. VICTOR SLĂVESCU, Institutul de Chimie "Raluca Ripan", Cluj-Napoca

Difracția de raze X

Difractogramele de raze X au fost obținute cu un difractometru tip "Philips".

Spectroscopie IR

Spectrele IR au fost înregistrate pe un spectrofotometru "Specord-75 IR Zeis Jena" pe o probă sub formă de pastilă în prezența bromurii de potasiu, în domeniul 400-4000 cm^{-1}.

Suprafața specifică

Suprafața specifică a fost determinată prin metoda BET, prin adsorbție de Kripton la temperatura azotului lichid.

Grad de alb

Pentru determinarea gradului de alb al pulberii de DEAE-celuloza R și Riedel de Haen, s-a utilizat un leucometru tip "Specord ZV" cu filtru albastru.

Densitatea aparentă

Densitatea aparentă a fost determinată prin cântărirea unei cantități de 50 ml pulbere de DEAE-celuloză după o tasare manuală.

Testarea cromatografică

Comportamentul cromatografic al DEAE-celulozei a fost investigat prin separarea și identificarea următorilor cationi: Hg_2^{2+}, Hg^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Cr^{2+}, Co^{2+}, UO_2^{2+} și Th^{4+}prin cromatografie de schimb ionic pe strat subțire. Soluțiile etalon 0,1% au fost preparate prin dizolvarea în apă a sărurilor solubile ale cationilor respectivi.

Prepararea plăcilor: 10 g DEAE-celuloză au fost suspendate în 200 ml soluție H_3PO_4 1M timp de 30 min, după care sunt filtrate. Produsul se spală cu apă distilată până la *p*H 2,5. După ajustarea *p*H-ului, DEAE-celuloza se amestecă cu 70 ml apă distilată și se depune pe plăci de sticlă 20x20 cm cu ajutorul unui aparat manual de tras plăci. Plăcile se usucă la aer timp de o oră după care se introduc în etuvă la 40°C timp de o oră. Se păstrează în exicator.

Probele au fost aplicate cu micropipete Brand, în volume cu 5µ l/spot. Developarea plăcilor s-a realizat în camere cromatografice N, utilizându-se ca fază mobilă amestecul: metanol-H_2SO_4 (9:1; V/V).

Detecția compușilor s-a realizat cu o soluție de ditizonă 0,1% în cloroform pentru: Hg_2, Hg^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Cr^{2+}, cu dimetilglioxima 1% în alcool etilic pentru Co^{2+}, Ni^{2+} și arsenazo III 1% în apă pentru UO_2^{2+} și Th^{4+}.

Rezultate și discuții

Toate măsurătorile s-au făcut comparativ pentru DEAE-celuloza R și DEAE-celuloza Riedel de Haen. În urma analizei elementare s-au obținut rezultatele redate în tabelul 1.

Tabelul 1

REZULTATELE ANALIZEI ELEMENTARE PENTRU DEAE-CELULOZA R ȘI DEAE-RIEDEL DE HAEN

Proba de DEAE-celuloza	%N	%C	%H	%O
DEAE-celuloza R	1,15	51,75	7,52	39,58
DEAE-celuloza Riedel	1,17	51,99	7,54	39,30

În ceea ce privește materia primă de la care s-a plecat, se poate observa cu ușurință că pulberea de DEAE-celuloza R se comportă identic cu cea din import. Factorul decisiv în obținerea unui grad de eterificare accesibil este îmbibarea suficientă a celulozei cu o soluție NaOH astfel încât grupările -OH să fie ușor accesibile agentului de eterificare. De asemenea, s-a constatat că utilizarea agentului de eterificare sub formă de clorhidrat duce la rezultate mult mai bune decât folosirea lui în stare liberă.

Din cercetarea spectrelor de raze X (fig. 1) rezultă că macromoleculele nu sunt așezate paralel pe toată lungimea lor, ci numai în anumite regiuni numite cristalite. Nu se poate determina lungimea macromoleculelor, acestea având lungimi inegale.

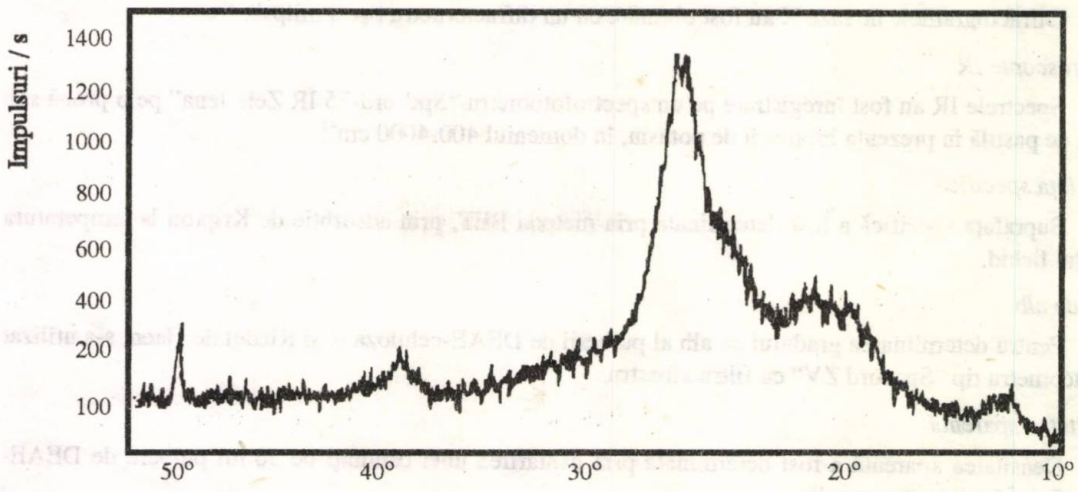


Fig. 1. Difractograma de raze X pentru DEAE celuloza R

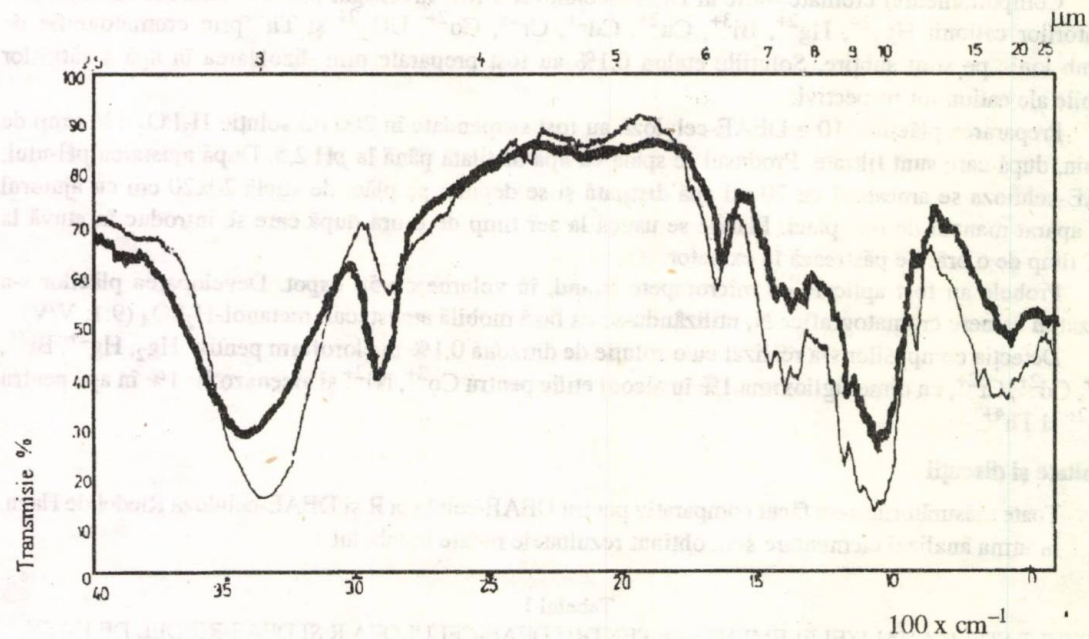


Fig. 2. Spectrele IR pentru DEAE celuloza R și celuloza R :
DEAE celuloza R;
celuloza R.

Comparând spectrele IR ale celulozei substituite și ale celei nesubstituite (fig. 2) se pot constata următoarele modificări:

- scăderea intensității benzii caracteristice grupării -OH din intervalul 3200-3600 cm^{-1};
- creșterea intensității benzii caracteristice grupării metilenice -CH_2- din zona 2800-3000 cm^{-1};
- absența benzii caracteristice vibrației C-Cl din intervalul 600-800 cm^{-1} (pusă în evidență în spectrul agentului de eterificare);
- apariția grupării N-$(alchil)_3$ evidențiată prin prezența unei noi benzi în zona 1000-1280 cm^{-1}.

În tabelul 2, sunt redate rezultatele referitoare la unele proprietăți texturale și fizice: suprafață specifică, grad de alb, densitate aparentă. Diferențele relativ mici între valorile obținute pentru DEAE-celuloza R și cea de import își au originea în materia primă de la care s-a plecat.

Tabelul 2

VALORILE SUPRAFEȚEI SPECIFICE, GRADULUI DE ALB ȘI DENSITĂȚII APARENTE ALE PULBERII DE DEAE-CELULOZA PENTRU CROMATOGRAFIA PE STRAT SUBȚIRE

Proba	Suprafața specifică	Grad de alb	Densitate aparentă
DEAE-R	1,64 m^2/g	89,50%	0,46 g/l
DEAE import	2,17 m^2/g	87.00%	0,44 g/l

Examinarea valorilor R_f pentru cationii separați pe DEAE-celuloză prezintă unele mici diferențe (tabelul 3) care nu influențează separarea substanțelor.

Tabelul 3

VALORILE hR_f ALE CATIONILOR SEPARAȚI PE PLĂCI CU DEAE-CELULOZA R ȘI DEAE-CELULOZA RIEDEL DE HAEN

R_fx100	Hg^{2+}	Hg_2^{2}	Bi^{3+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Cr^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	UO^{2+}	Th^{4+}
DEAE celuloza-R	25	14	3	28	57	64	71	67	35	42
DEAE-I celuloza Riedel	25	13,5	4	29	56	65	70	68	35	41,5

Concluzii

Din analiza datelor rezultă că pulberea de DEAE-celuloza R prezintă caracteristici similare cu cele ale DEAE celulozei Riedel de Haen și poate fi utilizată cu succes ca fază staționară în cromatografia de lichide.

Bibliografia

1. LEPR. L., DESIDERI, P.G. și COAS, J., J. Chromatogr., **88**, 1974, p. 331
2. KAMADA, T., MORITA, T. și ISHIDA, K., Z. Anal. Chem., **316**, 1983, p. 23
3. SHIMIZU, T., IGARASHI, R., HAYASHI, Y. și JINDO, S., J. Planar Chromatogr., **4**, 1991, p. 487
4. SHIMIZU, T., JINDO, S. și KANOH, D., J. Planar Chromatogr. **4**, 1991, p. 261
5. DITTNER, J.C., J. Chromatogr. **43**, 1969, p. 512
6. ALMESI, B. și NYSTROM, E., J. Chromatogr., **59**, 1971, p. 45
7. IONESCU, T., Schimbători de ioni, Ed. Tehnică București, 1964, p. 34
8. PETERSON, E.A. și SOBER, H.A., J. of Am. Chem. Soc., **73**, 1956, p. 751
9. BOEDEN, H.F., PEMMERING, K., BECKER, M., RUPPRICH, C., MULLER, R., LOTH, F. și BERTAM, D., J. of Chromatography, **552**, 1991, p. 389
10. KRASSIG, H., Cellulose and Cellulose Derivatives, Ed. J.F. Kenedy Chichester Ellis Harward, 1985, p. 6

Intrat în redacție: 27.II. 1996

CAMELIA BELDIE
AURICA BORCEA

Stabilirea unui electrolit de cromare pe bază de săruri de crom, cu ajutorul unui program de experimentare factorial

C.Z.: 669.268

Decorative and hard chromium plating from trivalent chromium solutions is gaining commercial acceptance.
The advantages of chromium plating from the trivalent state are numerous. But the complex chemistry of these electrolytes and the trasient Cr(II) are the most important problems in handling these processes.
The present investigation is a detailed two level factorial program with three variables, applied to a number of Cr(III) solutions, in order to establish the optimum conditions for preparing solutions and chromium plating.

Depunerile electrochimice de crom sunt foarte mult utilizate în practică datorită aspectului plăcut, rezistenței la coroziune și uzură. Cromarea se realizează în mod tradițional din băi cu anhidridă cromică și acid sulfuric drept catalizator. În ultimii 20 de ani procesul a fost mult îmbunătățit prin găsirea unor catalizatori mult mai activi și prin adăugarea de agenți tensioactivi, care au dublat randamentul de curent și au diminuat mult degajarea vaporilor toxici CrO_3 [1].

Cu toate acestea, acest mod de cromare rămâne în continuare un proces dificil prin toxicitatea mare a anhidridei cromice, puterea de pătrundere a electrolitului, care ia valori negative, sensibilitatea mare la întreruperile de curent, putere de acoperire mică, ce duce la acoperiri cu crom neuniforme ca grosime, consum mare de energie.

În ultimii ani s-au făcut numeroase experimentări cu scopul de a realiza depuneri comerciale de crom din electroliți pe bază de crom trivalent. La ora actuală există câteva firme care realizează cromare decorativă din astfel de electroliți, în regim industrial, cu rezultate foarte bune [2].

Preocupările sunt acum îndreptate spre a realiza cromare dură din astfel de elcctroliți. Principalele avantaje oferite de astfel de electroliți sunt: toxicitatea redusă a electroliților, posibilitatea de a utiliza instalații de cromare mai ieftine, nu prezintă sensibilitate vizibilă la întreruperile de curent, putere de pătrundere și de acoperire mai bune, consum de energie electrică mic, utilizarea unor soluții cu conținut mult mai mic de metal și altele [3].

Principalele probleme legate de funcționarea băilor de cromare pe bază de crom trivalent s-au dovedit a fi următoarele:

- tendința foarte mare a Cr(III) de a forma complecși stabili, care se reduc greu sau participă la reacții de substituție foarte lente, de ordinul a 30-45 zile;
- stabilitatea mare a acvocomplexului $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ și tendința de hidroliză a majorității complecșilor de crom în timp;
- formarea în timpul electrolizei a ionilor de Cr(II) care, pe lângă rolul de intermediar și catalizator în reducerea electrochimică a cromului, pot forma și complecși polinucleari ce duc la scăderea vitezei de depunere până la inhibarea acesteia.

Chim. CAMELIA BELDIE, Universitatea Al. I. Cuza, Iași, Facultatea de Chimie; ing. AURICA BORCEA, S.C. Aerostar S.A. Bacău

Parte experimentală

Materiale și metode utilizate

La ora actuală se pot defini două metode de preparare a electroliților pe bază de crom trivalent și anume:

1. Prin dizolvarea sărurilor de crom în apă și adăugarea celorlalte substanțe cu rol de agenți de complexare, tampon, tensioactiv, catalizatori etc. Din acest tip de soluții se obțin cromări decorative cu grosimi de 0-3 μm.

2. Prin reducerea anhidridei cromice în mediu acid (H_2SO_4; HCl; CH_3-COOH etc.) cu reducători ca: metanol, perhidrol, sulfit de sodiu.

Prezentul studiu se referă la electroliți de cromare decorativă obținuți prin dizolvarea alaunului de Cr-$KCrSO_4$. $12H_2O$ GM=499 în soluții ce conțin restul ingredientelor, ce și-au dovedit influența pozitivă în depunerea cromului.

De asemenea, s-a urmărit, comparativ, influența metodei de prelucrare a electrolitului înainte de cromare asupra procesului de cromare.

Pentru a se stabili influența unor compuși asupra procesului de cromare ca și a parametrilor de lucru și interdependențele, care pot să apară, este foarte utilă aplicarea unui program de experimentare factorial [4]. A fost publicat un program de experimentare factorial cu trei variabile la care numărul de experiențe programate este de 2^3=8.

Instalația de cromare utilizată, prezentată în figura 1 este formată din: o baie din material plastic de 2 l; un redresor de curent continuu 1-15 Vși 1-20 A; un pH-metru de laborator cu electrod combinat tip HRC; un potențiometru cu electrod de referință Ag/AgCl.

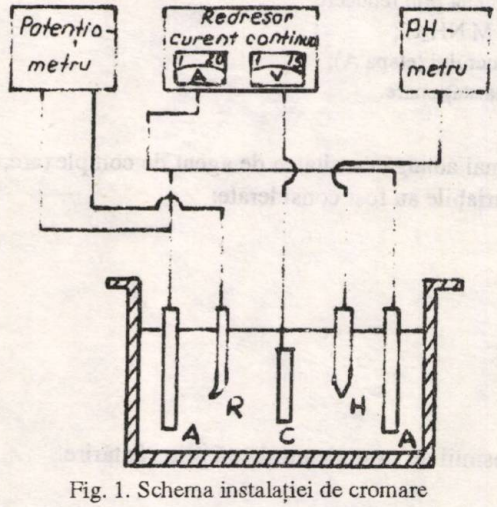


Fig. 1. Schema instalației de cromare

Baia are o bară anodică dublă pe care se suspendă anozii din: a) aliaj ternar Pb-Sn-Sb 90-7-3 sau b) electrografit.

Catodul pe care se depune cromul este o plăcuță de Cu 30x20x1 (mm) $S = 0,06$ dm^2.

Raportul A/K a variat în cursul etapelor de experimentare de la 0,5-2 (A este de 0,03 - 0,12 dm^2 și K-0,06 dm^2).

Plăcile de Cu au fost pregătite în vederea cromării în modul obișnuit pentru Cu și aliajele sale, în plus s-a făcut o lustruire chimică într-o soluție ce conține H_2SO_4 - 30 ml/l; HNO_3-150 ml; NaCl-1,5 g/l; T = 50÷70°C; timp de menținere: 30 s÷1 min.

S-a ales un program de experimentare tip 2^3 cu două niveluri în care numărul total de experiențe este $2x2^3+4 = 20$.

A. Prima etapă a constituit-o urmărirea influenței componenților soluției de cromare.

B. A doua etapă a constituit-o urmărirea influenței parametrilor de lucru.

Din datele existente în literatura de specialitate și cele obținute de noi s-au păstrat constante următoarele variabile:

1. Conținutul de Cr(III) respectiv 0,3 M/l alaun - 160 g/l;
2. Conținutul de acid boric 1 M/l - 60 g/l;
3. Temperatura de lucru (etapa A) 35°C;
4. Densitatea de curent 10 A/dm^2;
5. Timp de depunere 5 min.

În privința electrolitului suport, pe baza unor măsurători de conductibilitate anterioare cu conductometru de laborator tip G112, s-a stabilit că:

- amestecul de săruri fără ion comun are o conductibilitate mai mare;
- domeniul de conductibilitate a electroliților, ce conțin complecși de Cr(III), este cuprins între 100-230 $m\Omega^{-1}$. cm^{-1}, așa cum se observă și din figura 2.

Conductibilitatea realizată în timpul depunerii cromului variază în domeniul 130÷160 $m\Omega^{-1}$ cm^{-1}.

În cazul A, ca variabile au fost considerate:

x_1 = cantitatea de agent de complexare NaSCN; HCOOH; amestecul lor.

x_2 = cantitatea de catalizator (o singură substanță sau amestecul lor);

x_3 = pH soluție.

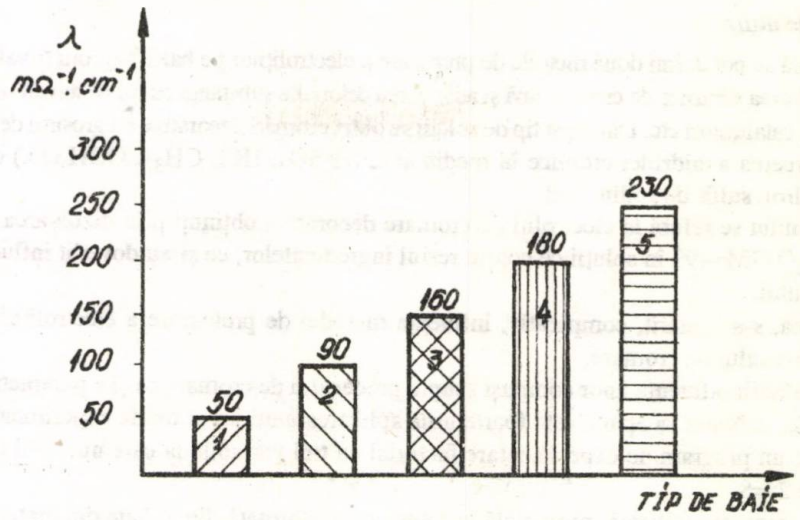


Fig.2. Variația conductibilității unor soluții de cromare:
1. Soluția de 0,5 M alaun crom;
2. Soluția 0,5 M sare de crom obținută prin reducere;
3. Soluția 0,5 M Cr^{3+} (alaun) și 1 M NH_4Cl;
4. Soluția 0,3 M alaun în timpul lucrului (etapa A);
5. Soluția 0,3 M alaun (etapa A) la staționare.

În cazul B, la valorile constante ale electrolitului se mai adaugă cantitatea de agent de complexare, de catalizator și agentul de umectare cel mai potrivit și ca variabile au fost considerate:

x_1 = cantitatea de catalizator;
x_2 = temperatura de lucru;
x_3 = pH.

Ca variabile de răspuns au fost considerate:
- aspectul depunerii;
- viteza de depunere;
- randamentul de curent.

Viteza de depunere a fost determinată cu ajutorul grosimii de strat, determinată prin cântărire.

$$x_{(\mu m)} = \frac{m_1 - m_2}{2 \times 6,9 \times 6} \cdot 10^4$$

m_1 = greutatea plăcuței de Cu după cromare;
m_2 = greutatea plăcuței după îndepărtarea cromului în sol. 15% HCl;

$$v = \frac{x}{timp\ (min)} = \frac{x}{5} \mu m/min$$

x - grosimea stratului de crom;
v - viteza de depunere.

Randamentul de curent se calculează cu ajutorul legii lui Faraday:

$$\eta\ \% = \frac{m_1 - m_2}{KIt} \cdot 100$$

K - echivalentul electrochimic al Cr(III) = 1,796 mg/c;
t = timpul de depunere, în secunde;
I - 0,6 A (d.c. 10 A/cm^2).

În tabelul 1 sunt prezentate variabilele de lucru, limitele de variație și variabilele de răspuns cu care s-a lucrat, iar în tabelul 2 este prezentată matricea de experimentare corespunzătoare celor 20 de experiențe efectuate la întâmplare, după ușurința cu care puteau fi modificate variabilele considerate [5].

Tabelul 1

VARIABILELE ȘI LIMITELE DE VARIAȚIE ÎN CELE DOUĂ ETAPE DE EXPERIMENTARE A ȘI B

Etapa	Variabila	Domeniul de variație	Nivel intermediar	Variabile de răspuns
A	x_1 - agent complexare	a) NaSCN g/l 10-35	16	□ - lipsă depunere
		b) HCOOH ml/l 26-45	37	▨ - depunere cu dungi
		c) amestec 16+30		⊡ - depunere mată
	x_2 - catalizator	a) subst. simplă 0,5 - 2 g/l	1,5	aspect ■ - depunere închisă
		b) amestec 1-5 g/l	2,5	△ - depunere lucioasă
	x_3 - pH-ul sol.	2,5 - 3,5	3,0	▲ - depunere nemetalică
	x_1 - contit. de cataliz.	a) subst. simplă 1-3	2	Viteză de depunere μm/min.
		b) amestec 3-6		
	x_2 - temp. de lucru, °C	20 - 50	30	Randamentul de curent, %.
	x_3 - pH	2 - 3	2,6	
Codificare		(-) (+)	(0)	

Tabelul 2

MATRICEA DE EXPERIMENTARE PENTRU SOLUȚIA CE CONȚINE CA AGENT DE COMPLEXARE NaSCN ȘI AMESTEC DE CATALIZATORI

Nr. ord.	Ord. de lucru	A. Variabile			Răspunsuri			Ord. de lucru	B. Variabile			Răspunsuri		
		X_1	X_2	X_3	Asp.	V μm/min	n %		X_1	X_2	X_3	Asp.	V μm/min.	n %
1	1	-	-	-	□	-	-	1	-	-	-	▨	0,32	16,20
2	5	-	-	+	▲	0,15	6,50	7	-	+	+	⊡	0,48	19,20
3	9	0	0	0	⊡	0,56	20,09	5	-	-	+	⊡	0,28	14,10
4	4	+	+	-	■	0,68	22,04	3	-	+	-	▨	0,15	5,20
5	8	+	+	+	▲	0,78	25,40	9	0	0	0	⊡	0,50	20,10
6	7	-	+	+	⊡	0,41	15,09	2	+	-	-	▨	0,12	14,30
7	3	-	+	-	▨	0,39	16,03	4	+	+	-	▲	0,40	19,00
8	4	+	+	-	■	0,79	25,80	6	+	-	+	△	0,52	21,80
9	8	+	+	+	▲	0,80	25,90	8	+	+	+	▲	0,65	23,10
10	1	-	-	-	□	-	-	1	-	-	-	▨	0,28	15,60
11	5	-	-	+	▲	0,10	4,80	5	-	-	+	⊡	0,31	15,80
12	6	+	-	+	▲	0,22	14,10		-	+	-	▨	0,14	5,00
13	2	+	-	-	▨	0,10	5,20	7	-	+	+	⊡	0,45	18,80
14	9	0	0	0	⊡	0,60	21,60	9	0	0	0	△	0,53	21,00
15	3	-	+	-	▨	0,40	18,00	2	+	-	-	▨	0,15	4,90
16	7	-	+	+	⊡	0,42	16,10	4	+	+	-	▲	0,35	17,30
17	9	0	0	0	△	0,57	20,80	6	+	-	+	△	0,55	22,20
18	2	+	-	-	■	0,14	6,40	8	+	+	+	▲	0,60	22,80
19	6	+	-	+	■	0,28	12,00	9	0	0	0	△	0,52	20,60
20	9	0	0	0	△	0,65	23,20	9	0	0	0	△	0,49	20,10

Tabelul 3

MEDIA DETERMINĂRILOR PENTRU VITEZA DE DEPUNERE ÎN SOLUȚIA CU NaSCN CA AGENT DE COMPLEXARE ȘI CATALIZATOR MIXT

Nr. de ordine	Etapa A			Nr. de ordine	Etapa B		
	1	2	Media		1	2	Media
1	-	-	-	1	0,320	0,280	0,300
2	0,100	0,140	0,120	2	0,120	0,150	0,135
3	0,390	0,400	0,395	3	0,280	0,310	0,295
4	0,680	0,790	0,735	4	0,520	0,550	0,535
5	0,150	0,100	0,125	5	0,150	0,140	0,145
6	0,220	0,280	0,250	6	0,400	0,350	0,375
7	0,410	0,420	0,415	7	0,480	0,450	0,465
8	0,780	0,800	0,790	8	0,650	0,600	0,625
9	0,560	0,570	0,595	9	0,520	0,520	0,515
	0,600 0,580	0,650 0,610			0,530 0,525	0,490 0,505	

Tabelul 4

MEDIA DETERMINĂRILOR PENTRU RANDAMENTUL DE CURENT ÎN SOLUȚIA CU NaSCN CA AGENT DE COMPLEXARE ȘI CATALIZATOR MIXT

Nr. de ordine	Etapa A			Nr. de ordine	Etapa B		
	1	2	Media		1	2	Media
1	-	-	-	1	16,2	15,6	15,90
2	5,2	6,4	5,80	2	4,3	4,9	4,60
3	16,03	18,04	17,01	3	14,1	15,8	14,95
4	22,4	25,8	24,1	4	21,8	22,2	22,00
5	6,5	4,8	5,65	5	5,2	5,0	5,10
6	14,01	12,1	13,55	6	19,0	17,3	18,15
7	15,09	16,1	15,59	7	19,2	18,8	19,0
8	25,4	25,9	25,65	8	23,1	22,8	22,79
9	20,09	20,8	21,42	9	20,1	20,8	20,5
	21,60 20,84	23,2 22,0			21,0 20,55	20,1 20,45	

Tabelul 5

EFECTELE VARIABILELOR ŞI INTERACŢIUNILE DINTRE ELE

Efectele variabilelor	Vitezade depunere		Randamentul de curent	
	Etapa A	Etapa B	Etapa A	Etapa B
Efect mediu	0,428	0,376	16,09	18,11
x_1	0,242	0,116	10,21	3,14
x_2	0,460	0,290	14,39	8,24
x_3	0,083	0,086	3,38	1,40
$x_1 x_2$	-0,032	-0,050	-4,59	-3,33
$x_1 x_3$	-0,040	-0,045	-5,08	-5,08
$x_2 x_3$	-0,194	-0,069	-8,66	-8,33
$x_1 x_3 x_3$	-0,066	-0,173	-6,53	2,47

Cu ajutorul acestor date se pot calcula efectele fiecărei variabile şi interacţiunile dintre variabilele prezentate în tabelul 5.

Rezultatele experimentărilor pot fi reprezentate grafic sub forma unui cub ca în figurile 3 şi 4.

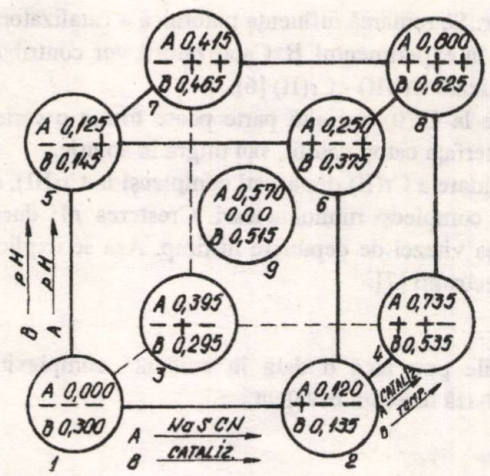


Fig. 3. Reprezentarea grafică a vitezelor de depunere

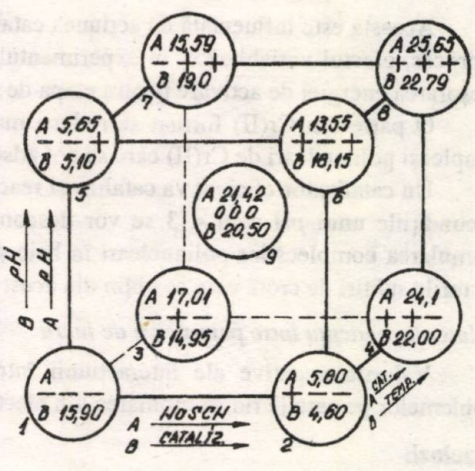


Fig. 4. Reprezentarea grafică a randamentului de curent

Acelaşi mod de experimentare s-a aplicat şi la soluţii în care agentul de complexare a fost acidul formic sau amestec de sulfocianură plus acid formic şi amestec de catalizatori.

Rezultatele celel mai bune s-au obţinut în cazul folosirii sulfocianurii şi amestecului de catalizatori.

Rezultate şi discuţii

Urmărind modul de desfăşurare a procesului de cromare decorativă din electroliţi cu alaun de crom, este evident că, cei mai importanţi factori, ce intervin în acest proces, sunt:

a) modul de complexare a ionilor Cr(III);

b) *p*H soluţie şi capacitatea de tamponare a acesteia;

c) reversibilitatea reacţiei redox Cr(III) / Cr(II);

d) interdependenţa între principalii parametri ce influenţează procesul.

a) Modul de complexare

Deşi în multe lucrări de specialitate se indică o puternică complexare a ionilor de Cr(III), în general 3 M complexant la 1 mol de Cr(III) în cazul utilizării NaSCN sau HCOOH, cantitatea de complexant este mai mică, respectiv 16-30 g/l NaSCN sau 40 ml/l HCOOH.

În cazul unor cantităţi mai mari randamentul de curent creşte, în detrimentul aspectului depunerii care are luciu dar capătă culoare închisă de la gri la negru.

De asemenea, amestecul celor doi complexanţi duce la blocarea rapidă a depunerii de crom.

b) pH soluţie şi capacitatea de tamponare

Reducerea electrochimică a cromului este însoţită de o puternică degajare a hidrogenului, principala cauză a valorilor mici ale randamentului de curent. Factorii favorizanţi sunt: *p*H acid al soluţiei, acţiunea catalitică a cromului.

Pentru a diminua efectul reacţiei de reducere a hidrogenului trebuiesc identificaţi factorii ce duc la creşterea supratensiunii de degajare a hidrogenului. Aceşti factori sunt:

- capacitatea de tamponare a soluţiei; acidul boric s-a dovedit a fi cel mai ieftin şi mai eficient tampon, în cantitate maximă de 60 g/l;
- o influenţă bună s-a observat în cazul în care, ca electrolit suport, se utilizează clorură de amoniu, 100 g/l - care, pe lângă alte influenţe, poate completa capacitatea de tamponare a acidului boric.

La valori mici de $pH < 2$ nu are loc depunerea cromului.

Viteza de depunere creşte în intervalul 2-3 cu depuneri de crom acceptabile ca aspect.

Creşterea în continuare a *p*H mai mare de 3 duce la deteriorarea, ca aspect, a depunerilor. La valori mai mari de 3,5 se depun compuşi anorganici ce nu mai interesează în cazul acestei aplicaţii.

Creşterea vitezei de depunere şi a randamentului de curent cu creşterea *p*H este pusă pe seama creşterii supratensiunii de degajare a hidrogenului.

c) Reversibilitatea reacţiei redox Cr(III) / Cr(II)

Aceasta este influenţată de acţiunea catalizatorilor. Se remarcă influenţa puternică a catalizatorului în proces, efectul variabilei x_2 în experimentul *A* şi x_1 în experimentul *B*. Catalizatorii vor contribui la micşorarea energiei de activare pentru etapa de reducere lentă Cr(III) - Cr(II) [6].

O parte din Cr(II) format se reduce mai departe la Cr(0), iar altă parte poate forma o serie de complecşi polinucleari de Cr(II) care se pot adsorbi la interfaţa catod-catolit, sau migra în soluţie.

Un catalizator eficient va cataliza şi reacţia de oxidare a Cr(II) din aceşti complecşi la Cr(III), care în condiţiile unui *p*H acid < 3 se vor descompune în complecşi mononucleari. Creşterea *p*H duce la acumularea complecşilor polinucleari în baie şi scăderea vitezei de depunere în timp. Aşa se explică şi straturile subţiri de crom care se obţin din acest tip de electroliţi [7].

d) Interdependenţa între parametrii de lucru

Valorile negative ale interacţiunii între variabile pun încă o dată în evidenţă complexitatea problemelor pe care le ridică cromarea din electroliţi pe bază de crom trivalent.

Concluzii

Depunerile de crom realizate în instalaţia realizată în laborator sunt promiţătoare, având aspectul celor realizate în băile de cromare cu anhidridă cromică.

Bibliografie

1. *** Materiale de prezentare ale Firmei "ATOTECH", Germania, 1994
2. *** The Canning Handbook - Surface Finishing Technology 24-th edn., Londra, 1986
3. *** Brevet SUA 4.804.446, 1989
4. SHAHIN, G.E., Plating and Surface Finishing, august, 1992
5. MIHAIL, R., Introducere în strategia experimentării cu aplicaţii din tehnologia chimică, Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, 1976
6. LOPEZ ATALAYA şi colaboratorii, Journal of Power Sources, **39**, 1972, p. 147
7. SMITH, A.M., WATSON, A. şi VAUGHAM, D.H., Trans. Inst. Metal Finish, **71**, nr. 3, 1993, p. 106

Intrat în redacţie: 10 I 1995

BIOTEHNOLOGIE

Legături multiple ale carbonului. VII

Realizarea, cel puțin în regnul microbian și în cel vegetal, a unei mari varietăți de structuri pornește de fapt de la metabolismul binar situându-se de multe ori la limita dintre acesta și cel ternar (C, H, O). Această situație este cu atât mai interesantă cu cât desfășurarea procesului de sinteză a structurilor este de multe ori realizată de taxoni cu poziții sistematice deosebit de interesante, în sensul că ele sunt plasate în poziții caracteristice de legătură între grupe taxonomice care materializează direcții evolutive bine individualizate și foarte diferite. Așa cum am menționat în altă parte pentru sinteza anumitor compuși există anumite modele arhetipale pe care le putem recunoaște în structurile unor compuși fosili, cum este, de exemplu, sifulina [1]. În acel moment însă rămăseseră de făcut un număr suficient de corelații între acest model de biosinteză și anumiți taxoni. Ar trebui să facem precizarea că păstrarea acestui model de sinteză, în fapt o adevărată minune, se datorează tocmai taxonului practicant, adică lichenul Siphulla ceratites. Însuși faptul de a vorbi de un lichen impune considerarea unei realități metabolice deosebit de particulare și, în același timp, interesante. Este vorba de faptul că în cazul acestor biosisteme simbionte ne găsim la linia de contact dintre cele două sisteme de metabolism caracteristice pentru cei doi parteneri: alga microscopică, adică biosistemul autotrof și fungul, ciuperca microscopică, adică heterotroful. Această situație particulară este interesantă prin aceea că de obicei unul și același organism își desfășoară viața ca urmare a complementarismului proceselor sale anabolice și catabolice, prin al căror echilibru își realizează funcțiunile vitale fundamentale. În această situație cei doi parteneri edifică un fel de metabolism comun în cadrul căruia fiecare execută, în folosul comun, metabolismul pentru care a dobândit calificarea evolutivă. Acest fapt ridică problema comunicării dintre cele două biosisteme și metabolisme, în scopul comunicării eforturilor de supraviețuire. O asemenea comunicare și pe care practica o dovește ca având rezultate utile ambilor parteneri, pune problema existenței unui schimb de informații, care să determine pentru sisteme o comportare unitară. În afara mecanismului prin care s-ar putea realiza un asemenea schimb de informații, problema de fond ar fi dacă se poate dovedi existența acestui schimb de informații printr-o consecință a sa, una directă și eficientă și nu una generală de genul: păi dacă simbioza există atunci acest lucru însemnează că un schimb de informații există. În opinia noastră însă credem că dovada unui asemenea schimb de informații o constituie tocmai existența sifulinei. Facem această presupunere pornindu-se de la faptul că sifulina are structura unui derivat alchil-dihidro-metilen flavonic. Ori este destul de cunoscut faptul că acest grup de compuși (i.e. flavonele) este destul de strâns asociat fenomenului de fotosinteză [2]. În condițiile în care alga este fotosintetizantă și sinteza compusului util fotosintezei o face fungul (nesintetizant) rezultă că suntem în fața unui proces de cea mai desăvârșită integrare între cele două sisteme. Acest fenomen prin care fungul sintetizează un compus comandat de algă este, credem noi, dovada tocmai a schimbului de informații dintre cei doi parteneri. Credem chiar că abaterile structurale ale sifulinei de la o corectă configurație flavonică este consecința unor distorsiuni de transmisie a informației care apare la contactul celor două metabolisme. Procesul este, de fapt, într-o anumită măsură, natural, deoarece executantul (fungul) nu putea să aibă o imagine corectă a structurii flavonice, care nu exista în patrimoniul său informațional. Această sinteză deformativă ar constitui totodată și argumentul că sifulina este sintetizată de fung și nu de algă (care nu ar fi fost capabilă de asemenea erori grosolane de sinteză). Dar nu numai acest element ar conduce la o asemenea concluzie. Un altul ar fi existența grupei carboxilice din structura salicilică finală a sifulinei. O asemenea grupă este susceptibilă de o posibilă conjugare cu un poliol specific prin care solubilitatea compusului ar crește mult făcând posibilă, spre exemplu, translocarea sa. Specificăm faptul că o asemenea conjugare cu poliolii este specifică lichenilor (de fapt fungilor componenți) ea servind la solubilizarea unor compuși (gen acid lecanoric) despre care nu se mai poate susține că ar fi compuși algali. Aceștia sunt compuși categoric fungici. Ceva mai mult în cazul lichenului S. ceratites un asemenea poliol, sifulolul este binecunoscut, acesta fiind un hexitol (de fapt un 1,2,3,4,5,6 hexa hidroxi-*n*-heptan). Dacă menționăm în treacăt catena heptilică a sifulinei, această catenă polihidroxilică ar fi parcă anularea acelui alchil insolubil. Facem de asemenea precizarea că aceeași repartizare a grupelor metil (ca și a grupei heptilice în sifulină) ca și a acelor -OH fenolici și a grupei CO se regăsesc și în unii compuși lichenici ca și din unele genuri fungice (i.e. Penicillium) cunoscute ca participante la realizarea simbiozei lichenice. Aceeași repartiție o întâlnim și în structura acidului orselic un component foarte răspândit al multor depside și depsidone

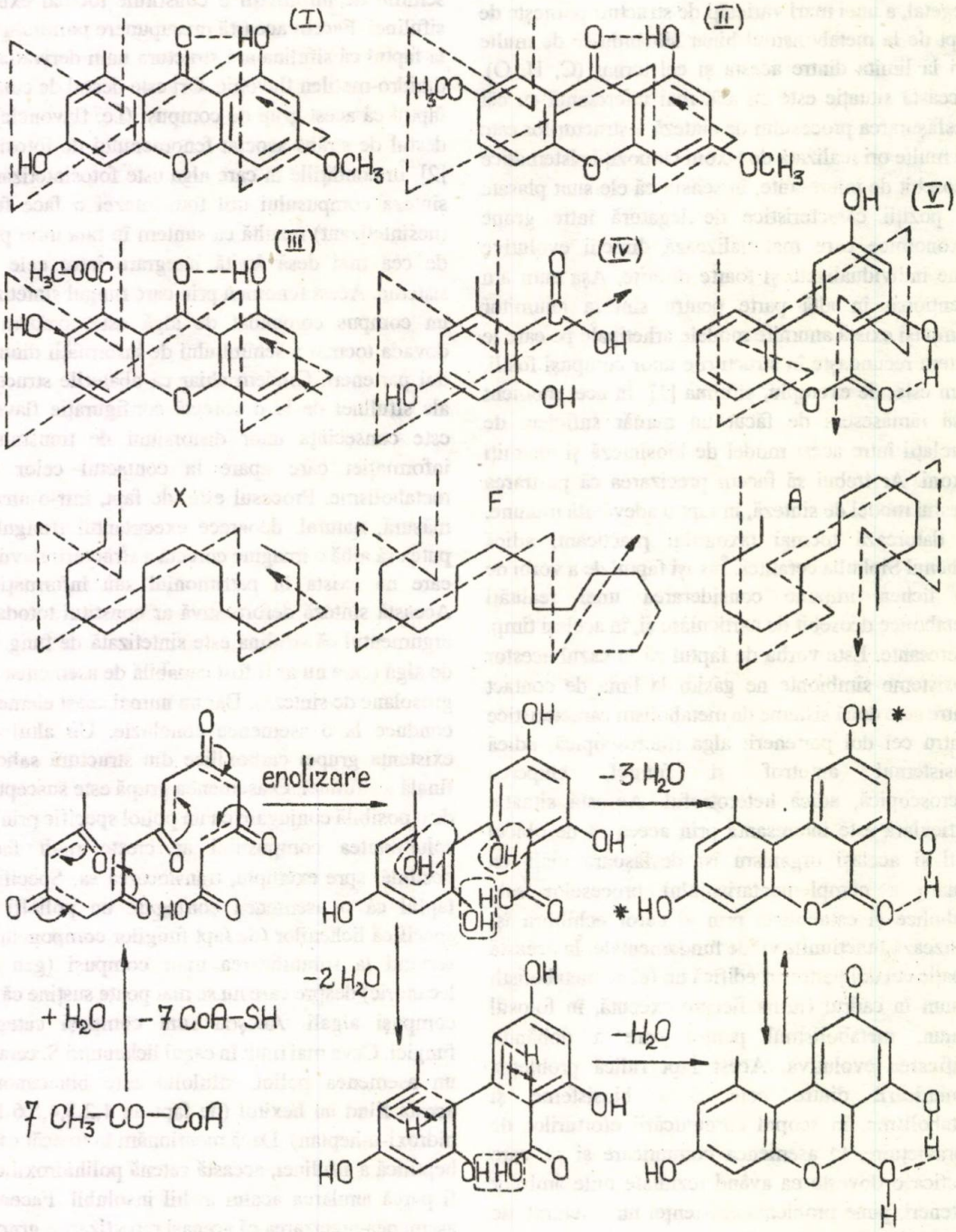

(I)
(II)
(III)
(IV)
(V)
X
F
A
enolizare
-3 H2O
-2 H2O
-H2O
+ H2O
-7 CoA-SH
7 CH3-CO-CoA

Fig. 1

binecunoscute drept componente lichenice [3]. Asupra acestor chestiuni vom insista cu precizări în figura 1. Compușii din figura 1 sunt în ordinea prezentării lor, următorii: (I)-griseoxantona-6- (din Penicillium patulum); (II)-lichexantona (din lichenul Parmelia formosana); (III)-pinselina (din Penicillium amarum); (IV)-acidul orselic (din foarte numeroși licheni) și (V)-alternariolul (din Alternaria tenius). Așa cum se poate observa, în fiecare din formulele prezentate există o săgeată punctată cu aspect de linie frântă prin care este evidențiată nu numai separarea unităților C_2 dar în același timp și calea pe care avansează în mod fizic sinteza structurii moleculelor respective. Se vor mai observa, de asemenea, valențe reprezentate prin săgeți prin care este subliniată proveniența unor grupe (metoxil în cazul lichexantonei și metil și hidroxi în cazul pinselinei) dintr-o etapă secundară de sinteză (și care urmează imediat etapei acetogeninice). Se va observa faptul că etapele secundare de sinteză nu constau numai în adaosul unor grupe noi ($-CH_3$, -OH, $-OCH_3$) dar și în transformarea unora existente (metilări ale -OH fenolic în cazurile grizeoxantonei și lichexantonei și oxidarea grupei $-CH_3$ la -COOH, urmată de metilare în cazul pinselinei). Referitor la acidul orselic facem precizarea că, așa cum am mai arătat [4], acesta își datorește structura unui proces primar de sinteză acetogeninică în timp ce omologul său acidul metilic-orselic (având grupa metil în poziția *para* față de gruparea metil primară), un compus, de asemenea, foarte caracteristic metabolismului lichenic, poate fi rezultatul unei sinteze bifazice, în cadrul căreia în cea de a doua etapă are loc un proces metilant prin care gruparea $-CH_3$ este amplasată între cele două grupe -OH fenolice. Examinarea structurii compușilor prezentați (mai puțin cea a alternariolului, dar fără a-l exclude din tratamentul pe care-l vom descrie) conduce la ideea că sinteza acetogeninică a acestor xantone fungice și lichenice ca și a acidului orselic precum și cea a flavonelor ar fi rezultatul prin evoluție a modelului sintetic al sifulinei. Pentru a pune în evidență mai bine aceste aspecte, în figura 1 au fost prezentate configurațiile caracteristice proceselor de sinteză acetogeninice a xantonelor (X) după modelul sifulinoxantonic a flavonelor (F) după modelul sifulino-flavonic și al alternariolului (A) după modelul sifulino-alternaliolic. În toate situațiile au fost trasate aceleași săgeți punctate prin care sunt evidențiate succesiunea unităților C_2 și în sensul desfășurării sitezei. Așa cum se poate observa că între modelele X și A există raportul structural dintre antracen și fenantren. Alternariolul ar putea fi definit astfel drept o izoxantonă în care grupa carbonil ar fi substituită printr-o legătură etilenică endociclică. Referitor la această ultimă variantă structurală (alternariol) facem precizarea că ea își are importanța în faptul că biosistemul sintetizant este (ca și Penicillium) tot un fung. Ca și în cazul griseoxantonei (exceptând procesul metilării fenolice) suntem în fața unui tip de sinteză acetogeninică destul de simplă (de fapt sistemul cel mai simplu) în cadrul căreia formarea compusului policiclic se realizează pornindu-se în mod strict de la derivatul hepta-acetilic. În cazul alternariolului care este ceva mai deosebit am prezentat chiar schema, să zicem normală, a formării sale prin enolizare și deshidratare, proces prin care după cum se vede structura compusului se depărtează de metabolismul ternar tinzând spre cel binar. O situație și mai accentuată în acest sens am prezentat-o și într-o a doua variantă de sinteza în care am considerat posibilitatea formarii a două legături triple. Evident într-o asemenea situație reactivitatea compusului crescând mult, formarea celor două structuri benzenice ar fi fost mult accelerate. În fine, dar nu în ultimul rând, am avut în vedere și posibilitatea izomerizării alternariolului printr-o migrație prototropă transanulară extinsă la gruparea carbonilică a carboxilului care închidea structura heterociclică. Existența în acest sens și a unui derivat dimetilat (la cele două grupe fenolice -OH marcate în figură prin asteriscuri) ar putea fi un proces interdictiv de eliminare a formării acestei structuri PQM-ice. Să remarcăm faptul că alternariolul în forma (și formularea) fenolică beneficiază de o stabilizare prin închiderea unui ciclu chelatic printr-o L_H, în timp ce în forma chinonică această probabilitate de formare a unei structuri chelatice este mult amplificată, existând două posibilități de formare a unor L_H chelatoare. Apare, în legătură cu posibilitatea acestei izomerizări, chiar și întrebarea dacă nu cumva în anumite condiții cele două forme (una chinonică și una fenolică) ar putea alcătui chiar un sistem chinhidronic. O problemă în care chimia organică ar fi chemată să pună soluția, în timp ce fiziologia ar fi cea care ar avea beneficiile. Oricum diferența structurală dintre 8-metil xantone și alternariol comparabilă cu diferența antracen-fenantren ar fi în plan metabolic reflectarea diferenței din plan sistematic dintre genurile Penicillium și Alternaria. Totuși dacă se vor considera 8-metil-1,3,6-trihidroxi xantonele, 5-metil-2',4',6',7-tetra hidroxi-flavonele și alternariolul rezultate ale sintezei acetogeninice se va constata faptul că în temeiul echivalenței $-CH_2-CO-\equiv -C\equiv C-$, acești compuși pot fi priviți ca forme hidratate ale unor compuși alchinici hepta- și octo-acetilici (ca origine). Discutând structurile și posibilele formări acetogeninice ale acestor compuși de la începutul evoluției sistemelor vegetale (fungii fiind plante fără clorofilă, iar lichenii

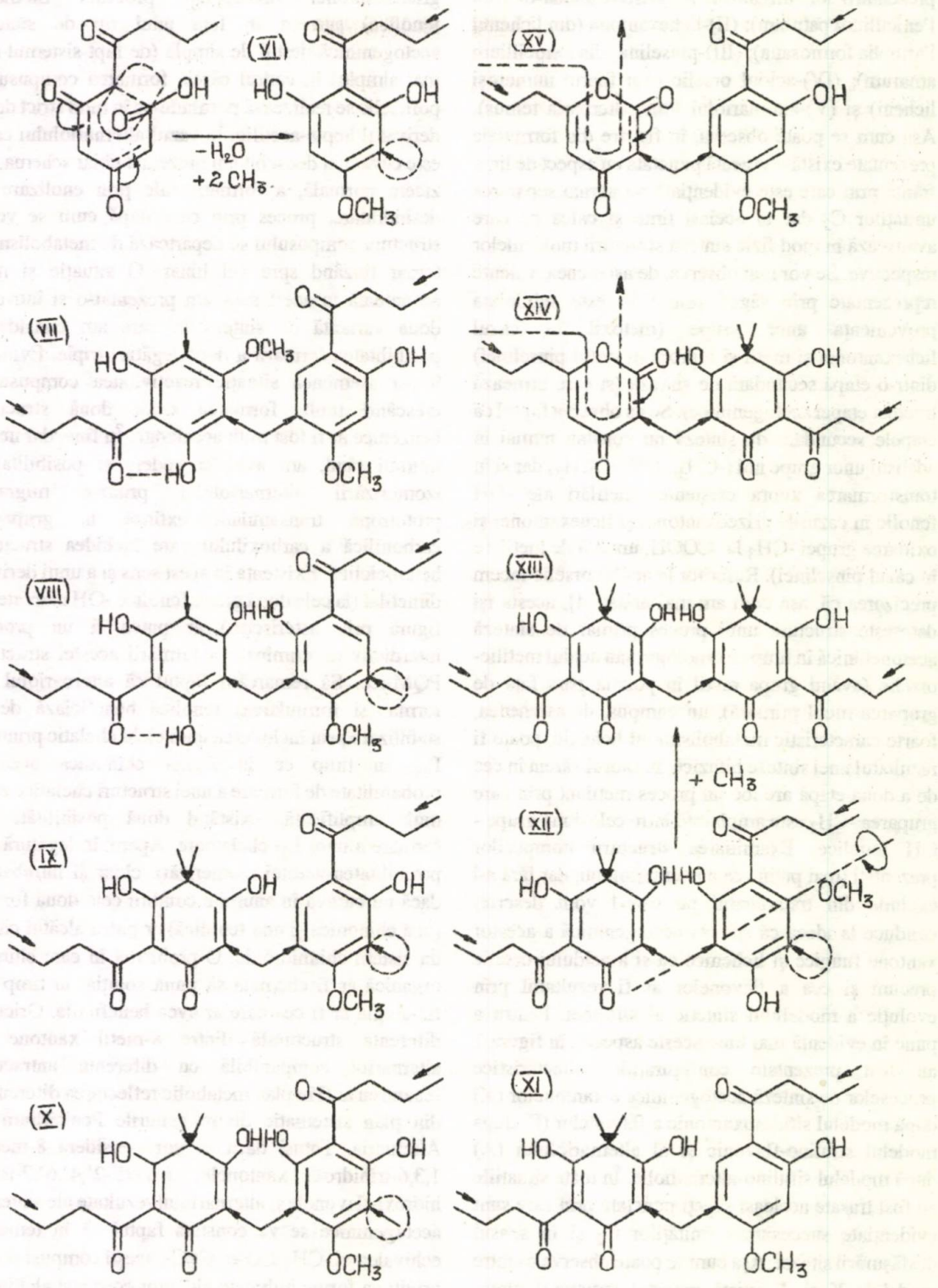
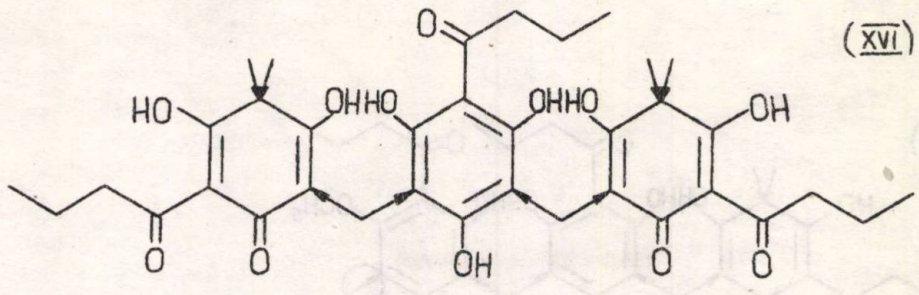


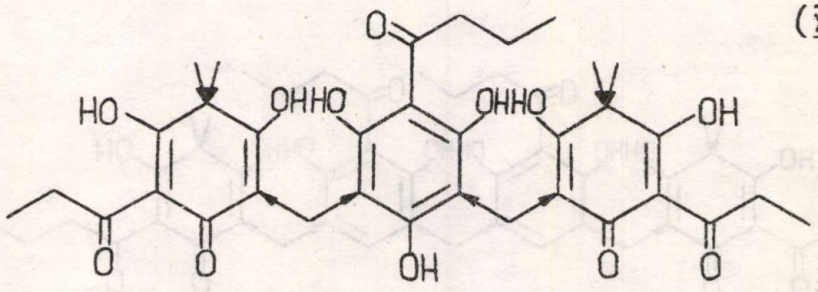
Fig. 2

conținând fungi și primele sisteme fotosintetizante - algele) ar fi potrivit din punct de vedere sistematic să facem încă un pas și să examinăm din punct de vedere al practicării metabolismului acetogeninic comportarea unor taxoni dintre cei mai rudimentari - ferigile. Să vedem dacă există sau nu o anumită continuitate din acest punct de vedere. Pentru a ilustra acest fenomen se va considera cazul metaboliților produși de feriga Aspidium (Dryopteris filix mas). Pentru început se vor considera, în figura 2 compușii monomerici și dimerici. În figura 2 sunt prezentați compușii: (VI)-aspidinol; (VII)-floraspidinol; (VIII)-florasină; (IX)-para-aspidină; (X)-acid flavasidic; (XI)-desaspidină; (XII)-aspidină; (XIII)-albaspidină; (XIV)-floroipironă și (XV)-floraspironă. Cu excepția compusului (XV) sintetizat de Dryopteris austriaca, toți compușii prezentați sunt sintetizați de Dryopteris filix mas. Dacă vom considera structura compusului (VI) vom constata faptul că exceptând cele două grupe metil (adică cea din structura grupei metoxil, ca și cea care alchilează nucleul și este marcată în figură printr-un cerc punctat) compusul este rezultatul unui proces crotonic ciclizant și a două enolizări suferite de un derivat de origine penta acetilică în care prima unitate C_2 a suferit toate cele patru transformări ale unei spire Lynen, în timp ce următoarele patru au rămas practic netransformate. Acesta este un proces de SCP și este foarte caracteristic lichenilor. În acord cu poziția taxonomică a acestor biosisteme (ferigile) se observă faptul că acest proces sintetic este deosebit de simplu. Existența compusului (VI) constituie dovada materială (dacă mai era nevoie) a faptului că seria compușilor (VII)...(XIII) este o serie a dimerilor săi, pe care, ca și pe compușii (XIV) și (XV) îi considerăm ca făcând parte din clasa compușilor de biodimerizare formaldehidică despre care am mai vorbit și în altă situație [5]. Ceea ce este remarcabil însă în cazul acestor compuși, de certă origine acetogeninică, rămâne faptul că unitatea monomerică este un pentamer în raport cu sinteza acetogeninică. Un pentamer cu prima unitate acetilică total redusă. Există în structura acestor compuși unele elemente constante, cum ar fi acela că cel puțin una dintre cele două unități monomerice păstrează structura floroglucinică chiar dacă o face în formă chinonică. Niciodată însă monomerul nu coboară sub nivelul a două grupe fenolice-OH/ciclu și niciodată nu se pierde gruparea fenolică -OH din poziția para în raport cu catena butilică. În toate situațiile am marcat începutul sintezei acetogeninice printr-o mică săgeată astfel încât să fie subliniat caracterul de SCP al acestui proces. De asemenea, am marcat, prin săgeți, valențele alchilante ale grupelor $-CH_2-$ și $-CH_3$ care provin dintr-o etapă secundară a sintezei (dar am renunțat la a proceda în același fel atunci când a fost vorba de reprezentarea grupelor metoxilice în care gruparea $-CH_3$ era introdusă în același fel). Vom observa, de asemenea, că în cazul celui de al doilea monomer (cel din dreapta) gruparea CH_3 alchilantă a nucleului nu lipsește niciodată nucleelor cu structură floroglucinică, dar lipsește celor cu structură rezorcinică, cazul (VII) și (XI), deși există și un caz de asemenea compus metilat, cazul (IX). În fine, în mod cu totul excepțional, se constată în cazul compusului (VI) un proces de metilare la prima unitate monomerică. Această metilare este însă plasată la nivelul uneia dintre grupele -OH fenolice și anume grupa din poziția *para* în raport cu catena butilică. Pentru acești compuși însă această metilare *para*-butilică este practic o regulă foarte puternică, însă în privința celui de al II-lea monomer. În acest sens fac excepție numai compușii (XIII) și (XIV) pentru care fenomenul se explică prin structura chinonică incompatibilă cu o asemenea metilare (aici metilarea are alte rațiuni) și oarecum compusul (XII) pe care l-am putea vedea un viitor compus (XIII) dacă am avea în vedere două procese: a) o migrare transanulară a atomului de H al grupei fenolice -OH din poziția *para* față de gruparea $-CH_3$, cu formarea consecutivă a unui sistem *p*-chinonic; b) o metilare la nivelul atomului de carbon care poartă gruparea CH_3. Examinarea structurilor acestor dimeri conduce la concluzia că aceștia sunt de următoarele categorii: a) fenol-fenolici (F-F); b) fenol-chinonici (F-Q); c) chinon-chinonici (Q-Q). Bineînțeles încadrăm cea de a doua categorie în clasa chinhidronelor intramoleculare despre care am mai vorbit și în alte împrejurari [6]. În acest sens putem admite următoarea prezentare prescurtată a compușilor (ca tipuri structurale) (VII): F.F; (VIII): F.F (ca posibilități de chinonizare în monomerul prim), iar compusul (VII) și în monomerul al doilea); (IX): Q.F (fără posibilitate de chinonizare în monomerul al doilea); (X): Q.F (cu posibilitatea de a deveni Q.Q); (XI): Q.F (fără posibilitatea de a deveni Q.Q); (XII): Q.F (putând deveni Q.Q); (XI): Q.F (fără posibilitatea de a deveni Q.Q; (XII): Q.F (putând deveni Q.Q așa cum se și arată în figura 1) și (XIII): Q.Q. În privința ultimilor doi compuși aceștia sunt compuși pironici (P) și pot fi descriși ca fiind:(XIV) P.Q și (XV): P.F (fără a putea deveni P.Q). Această diferență ar exprima deosebirea taxonomică în plan biochimic între cele două biosisteme. În privința acestor ultimi doi compuși este de făcut observația că dacă vor avea loc enolizările sugerate în formule prin săgețile curbe și dacă apoi grupările enolice astfel formate vor fi metilate vor apare structuri α-propil-γ-piranice propriu-zise (compușii în cauză fiind de fapt un fel de compuși dipiranici, deoarece ei pot fi

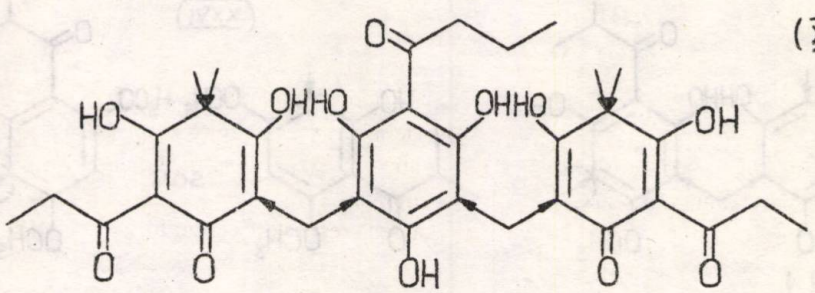
considerați în același timp γ și α pirone, în formă neenolizată, evident). Despre oportunitatea unei asemenea enolizări și metilări poate că ar fi destule de spus, dar despre posibilitatea producerii acestor procese nu credem că este cazul să mai spunem altceva decât că sunt procese foarte binecunoscute în natură (tot astfel este cunoscut și procesul enolizării grupei CO din poziția γ și apoi metilarea grupei -OH enolice astfel formate). Asupra formării acestor structuri "piranice" atragem atenția numai în legătură cu originea lor acetogeninică. Ele sunt formate din compuși tetraacetilici în care prima unitate C_2 trece (ca și în cazul structurilor cu care sunt legate) printr-un ciclu complet de transformări ale spirei Lynen. Credem că suntem în fața unei trăsături biochimice caracteristice acestor taxoni și o numim regula reducerii totale a primului termen. De asemenea, o altă regulă biochimică o considerăm a fi chinonizarea metilantă. Prin această regulă înțelegem migrarea transanulară a protonului unei grupe -OH fenolice aflată în poziția *para* față de o grupare $-CH_3$ și alchilarea cu o grupă metil a poziției ocupate de acest proton. De fapt acest tip de structuri chinonice constituie o dovadă a posibilității de izomerizare a fenolilor mononucleari așa cum se întâmplă în cazul antrol —> antronă. Formarea acestor dimeri, care la plantele superioare este ceva mai rară, la acești taxoni inferiori nu numai că este deosebit de frecventă, dar ea reprezintă doar începutul unui drum pe care acești taxoni avansează destul de mult. Dacă în cazul lichenilor se ajungea la trimeri, având ca unitate monomerică tot asemenea derivați alchilbenzenici (să zicem), în cazul ferigilor vom asista chiar la formarea unui număr impresionant de trimeri pentru ca, în cele din urmă, să asistăm chiar la formarea unui tetramer. Manifestarea acestor posibilități superioare de sinteză sunt expresia apariției unui potențial informațional superior, aflat în deplin acord cu poziția sistematică mult mai avansată a acestor taxoni (ferigile) în raport cu lichenii (fungi-alge). Această situație va fi prezentată în figurile 3A,3B. Compușii prezentați în figura 3A,3B sunt următoarii; în ordinea prezentării lor în cadrul reprezetării: (XVI)-acidul filixic BBB; (XVII)-acidul filixic PBB; (XVIII)-acidul filixic PBP; (XIX)-trisdesaspidina; (XX)-acidul flavaspidic; (XXI)-trisaspidina; (XXII)-acidul-metilen-bis-norflavospidic flavaspidic; (XXI) -trisaspidina; (XXII)-acidul-metilen-bis-norfoflavo-spidic (toți acești compuși izolați din Dryopteris filix mas); (XXIII)-protocosina; (XXIV)-α-cosina și (XXV)-β-cosina (toate trei izolate din Hagenia abyssinica) și (XXVI)-bekeol (izolat din Darwinia grandiflora și Baeckea sp.). Mai este prezentată, de asemenea, aspidina -(XII) în vederea prezentării unui anumit fenomen. Așa cum se observă cu ușurință compușii prezentați în figura 3A sunt cu toții compuși trimerici, adică mai exact vorbind biotrimeri. Aceștia își realizează starea polimerică prin intermediul aceleeași legături metilenice care a stat și la baza formării biodimerilor prezentați anterior. Vom constata faptul că în familia trimerilor există două tipuri structurale: a) tipul acidului filixic; b) tipul trisflavospidic. În privința primului grup vom face observația că acești compuși sunt toți de tipul Q.F.Q., fiind în mod evident chinhidrone intramoleculare, însă unele în care raportul Q/HQ este de 2/1 (HQ fiind prescurtarea pentru hidrochinonă). Ceea ce este însă deosebit de interesant pentru acești compuși este faptul că ei sunt sintetizați pe baza principiului "temei cu variațiuni". Variațiunea este manifestată la nivelul catenei laterale a nucleelor benzenice ale monomerilor. Din acest punct de vedere există un compus normal în care toate cele trei nuclee au catene normale adică butilice (B). Acesta este compusul (XVI)-acidul filixic BBB. Următorii doi termeni însă au și catene propilice (P), compusul (XVII) fiind acidul filixic PPB, iar compusul (XVIII) fiind acidul filixic PBP. Se observă faptul că: a) scurtarea B P nu este admisă la monomerul doi; b) scurtarea B P este admisă numai la monomerii unu și trei, adică la extremități. Această structură a celor trei compuși sugerează ipoteza originii lor combinatorii, adică a formării lor prin combinarea celor două tipuri de monomeri (P și B), dar cu respectarea regulii structurale a poziției centrale obligatorii a monomerului B (adică a celui normal, caracteristic metabolismului acestor ferigi). Asupra modului de formare a celor două tipuri de monomeri (B și P) ar mai fi necesare unele clarificări, cea mai simplă soluție fiind că ei sunt oricum rezultați dintr-un proces acetogeninic dar care într-un caz începe cu radicalul acilic butanoic iar altul cu radicalul acilic propanoic. În cazul celei de a doua grupe de biotrimeri se constată faptul că toți sunt de tipul B, adică normal, raportul Q/HQ fiind însă în această situație invers, adică 1/2. Din punct de vedere structural compușii (XX) și (XXI) spre deosebire de compusul (XIX) pot ajunge la structura compusului (XVI) adică Q.F.Q. De asemenea, acești doi compuși ar putea ajunge să continue procesul elongației polimerice prin adaosul încă a unei unități de aspidinol. În fine, compusul (XXII) poate cel mai interesant de până acum este un compus în care elongația polimerică ajunge la valoarea sa maximă fiind vorba despre un biotetramer. Acest compus respectă legea filixică având la centru structurile fenolice iar la extremități cele chinonice. Compusul este de tipul Q.F.F.Q., este o chinhidronă intramoleculară compensată, așa cum erau compușii trimerici din această categorie și are raportul Q/HQ unitar (2/2).



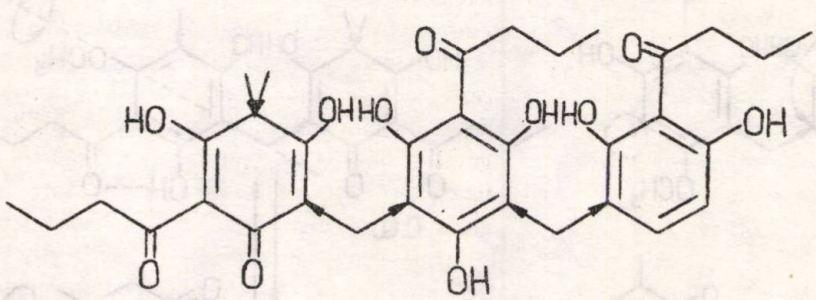
(XVI)



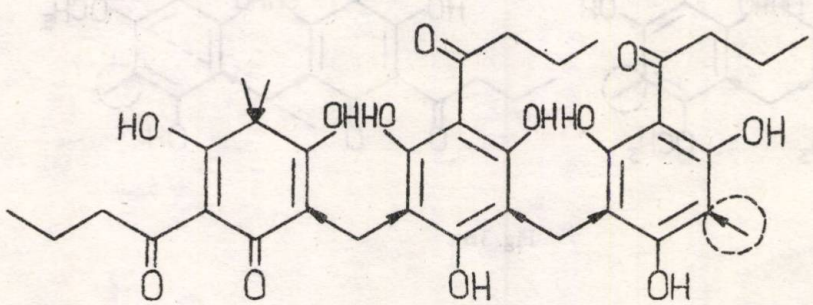
(XVII)



(XVIII)



(XIX)



(XX)

Fig. 3A

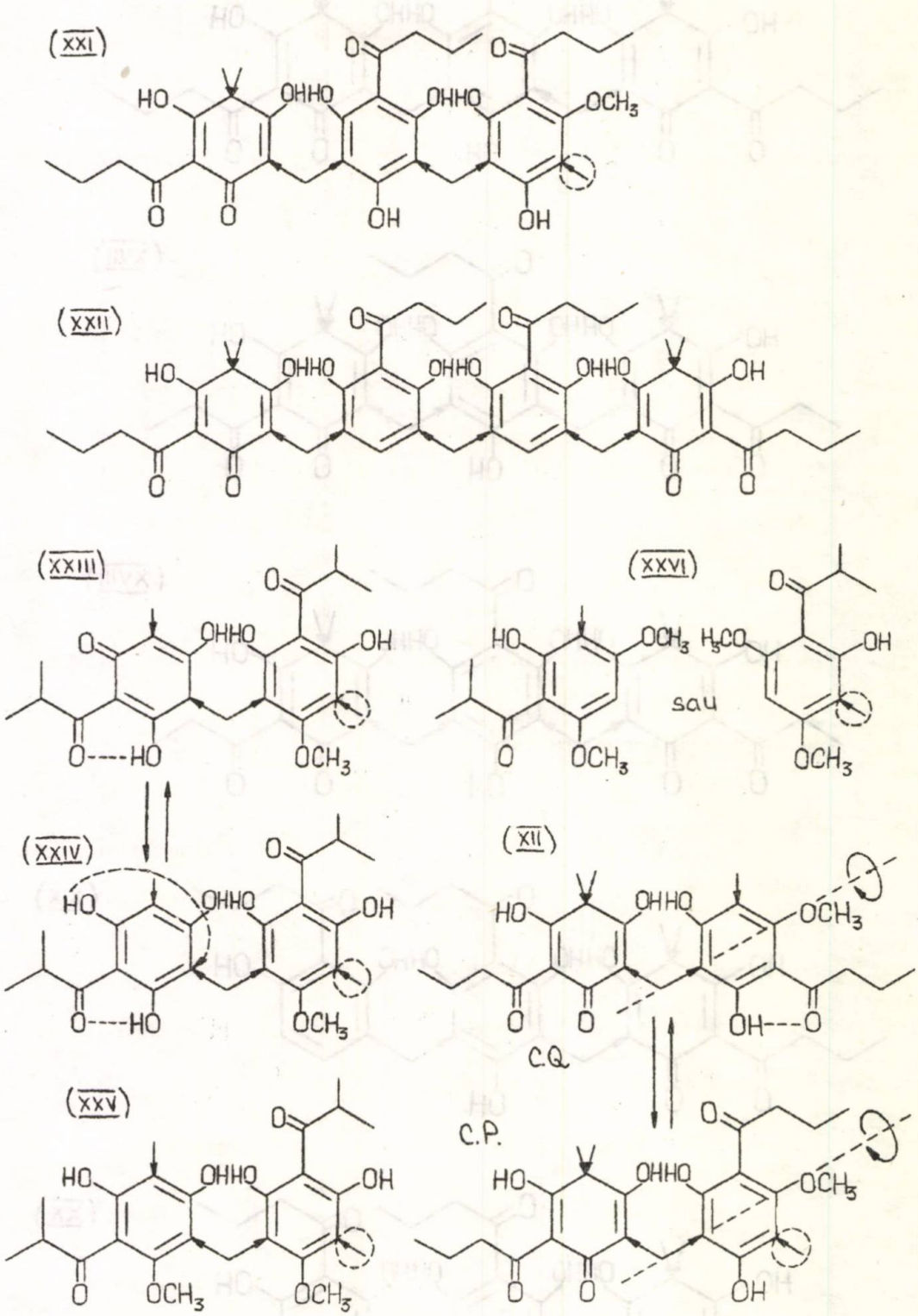


Fig. 3B

Având extremitățile chinonice compusul încă este capabil de a mai suporta fenomenul elongației catemare. De altfel, dacă se va considera structura sa care este deosebit de simetrică, pare foarte probabil că formarea sa ca tetramer să fie rezultatul biodimerizării unui biodimer (acidul nor-flavospidic) așa cum sugerează și numele său. Asupra mecanismului acestor elongații polimerice prin legături metilenice noi credem că cea mai logică posibilitate este ca grupările metilenice, care sunt realizatoarele acestor legături, să provină din grupele metil introduse în acest scop în nucleele monomerilor. Acele grupe $-CH_3$ care urmează să formeze asemenea legături au fost încadrate în reprezentările noastre într-un contur punctat circular. Intervenția unui proces enzimatic mediat de participarea coenzimatică a acidului tetrahidrofolic ni se pare o idee inevitabilă în această situație. Procesul nu pare unul lipsit de viitor evolutiv deoarece existența lui pare să fie confirmată și de existența unor biodimeri, compuși (XXIII), (XXIV) și (XXV) izolați din Hagenia abyssinica, o plantă care este ceva mai evoluată față de o simplă ferigă. Monomerul corespunzător acestor trei compuși bekeol, compusul (XXVI) este și el prezent în plante superioare. Deosebit de interesantă pentru cei patru compuși de până acum rămâne existența catenei laterale izobutilice care însă are și ea tot o origine aciclică. Ar fi poate normal să considerăm (pentru moment) că suntem în fața unei sinteze acetogeninice de tip SCP care începe cu o unitate de acid *i*-butanoic. Se observă în cazul tuturor celor trei biodimeri existența grupării metil necesare elongației polimerice. De faptul cel mai important pe care trebuie să-l reținem în legătură cu acești compuși este legat de primii doi (XXIII) și (XXIV) care sunt compuși izomeri, având structură Q.F și respectiv F.F. Este foarte important să facem sublinierea că ne aflăm în fața unei opțiuni clare a biosistemului, care abandonează metilarea oxidativă, ca posibilitate de chinonizare, în favoarea, pur și simplu, numai a procesului de izomerizare chinonizantă. Există aici și continuitatea (menținerea izomerizării transanulare) dar și noutatea (renunțarea la metilarea oxidativă, care face procesul ireversibil prin înghețarea substituită a structurii chinonice). Fenomenul izomeriei (XXIII) (XXIV) este de o importanță covârșitoare, fiind dovada naturală cea mai grăitoare a izomerizării fenolului nu 1,2 ci 1,4. Natura a subliniat ceva ! În ultima parte a figurii 3B am prezentat cele două posibilități ale evoluției unui biodimer. Pentru aceasta am ales aspidina care prin rotația celui de al doilea nucleu în jurul unui ax (figurat printr-o linie punctată) putea adapta configurația corespunzătoare procesului pe care urma să-l suporte. Prima este configurația chinonică (C.Q) iar cea de a doua configurație polimerică (C.P). În cazul CP, gruparea metil încercuită cu o linie punctată, urma să alchileze o nouă unitate de aspidinol, formând un trimer.În cazul C.Q. procesul elongației polimerice urma să fie întrerupt printr-un proces metilativ. Acest proces pe care îl numim "metilarea oxidativă" urmează să aibă loc după ce gruparea fenolică -OH din poziția *para* față de gruparea $-CH_3$ ar fi devenit chinonică prin migrarea transanulară prototropă a atomului de hidrogen de la grupa -OH fenolică. Evident, metilarea ar fi avut loc în același atom de carbon la care există deja gruparea $-CH_3$.

Bibliografie

1. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (București), **47**, nr. 12, 1996, p. 1176
2. BODEA, C., Biochimie vegetală, II,p. 979, Ed. Academiei, București, 1965
3. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (București), **44**, nr. 4, 1993 p. 382
4. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (București), **47**, nr. 3, 1996, p. 295
5. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (București), **47**, nr. 10, 1996, p. 871
6. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (București), **44**, nr. 2, 1993, p. 171

M. Zamfir

REVISTA DE CHIMIE

Redacția CHIMINFORM DATA S.A., București, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202
telefon: 637 25 93 sau 637 65 00 int. 16
cont virament 401440101, B.C.R., Filiala Plevnei, București,
cont valută 472.101.600.680, B.C. R., Filiala sector VI
cod fiscal 434 344

Corectura: Amelia Constantinescu
Tehnoredactare computerizată : Mihaela Bejan

Editare : CHIMINFORM DATA S.A.

PERUSE THE ROMANIAN PUBLICATIONS:

REVISTA DE CHIMIE

materiale plastice

which keep you informed about the most recent progress achieved in the field of chemical processes, chemical engineering and chemical equipment research; these magazines also publish articles concerning the production scientifical organization, products quality, new products and grades, technical personnel training and specialization.

On request, the editorial staff can dispatch the whole translation of entire articles or more complete abstracts.

Subscriptions can be made at the following address:
CHIMINFORMDATA S.A. ROMANIA, Bucharest,
139, Calea Plevnei, sector 6, POB 12-202,
Telephone: 40+(0)1 637 65 00/16 or 40+(0)1 637 25 93,
Fax: 40+(0)1 222 91 65

Subscription price : US$ 144/Yr. for Revista de Chimie

US$ 60/Yr. for materiale plastice

SOCIETATEA COMERCIALA
"TURNU" - S.A.
TURNU MĂGURELE

TEL. (047)412620,411320 - FAX (01)3123693

UNA DIN MARILE UNITAŢI PRODUCĂTOARE DE INGRĂŞĂMINTE CHIMICE DIN ROMÂNIA CU PESTE 30 DE ANI ACTIVITATE ÎN DOMENIU.

PRODUCE SI COMERCIALIZEAZA :

- ACID SULFURIC TEHNIC
- ACID FOSFORIC TEHNIC
- ACID AZOTIC
- SARURI DE FLUOR
- SULFAT DE ALUMINIU
- INGRASAMANT FOLIAR
- AMONIAC TEHNIC
- AZOT LICHID
- OXIGEN TEHNIC
- UREE
- AZOTAT DE AMONIU
- NITROCALCAR GRANULAT SI PERLAT
- INGRASAMINTE COMPLEXE CU SOLUBILITATE TOTALA IN APA (DAP, NP si NPK)
- INGRASAMINTE COMPLEXE CU SOLUBILITATE PARTIALA IN APA (NITROFOSFATI , NP si NPK)

- PARTENER DE INCREDERE IN AFACERI CU FIRME DIN PESTE 50 DE TARI
- AMPLASAMENT IDEAL - POSIBILITATEA UNUI TRANSPORT FLUVIAL
- OFERA LA EXPORT MARI CANTITATI DE :

  - UREE
  - NITROCALCAR
  - INGRASAMINTE COMPLEXE

NU EZITATI SA NE CONTACTATI !
ADRESA NOASTRA ESTE:
S.C. TURNU S.A.
TURNU MAGURELE
STR. PORTULUI, NR. 1, COD 0750
TELEORMAN

NOU !

Ferestre şi uşi din PVC "RAMPLAST 2000" pentru construcţii
Profile pentru ferestre şi uşi din PVC
Panouri din PVC "PANPLAST" pentru construcţii
Panouri "OLTPAN" tip sandwich (foaie de tablă + poliuretan) pentru construcţii

OLTCHIM

vă oferă:

- policlorură de vinil suspensie (PVC-s)
- policlorură de vinil granule
- oxoalcooli (octanol, *n*-butanol, *iso*-butanol)
- solvenţi cloruraţi (percloretilenă, tetraclorură de carbon, clorură de etil, metil cloroform)
- hidroxid de sodiu (soluţie 50%, solid şi fulgi)
- apă oxigenată
- polieteri
- tiocoli polisulfidici
- ambalaje COEx de 1 litru şi 5 litri
- ambalaje COEx pentru pesticide
- produse fitosanitare pentru agricultură (insecticide, fingicide, erbicide şi acaricide)
- produse pentru tratarea seminţelor
- produse avicole
- nutreţuri combinate şi furaje concentrate
- conserve din carne
- conserve din legume şi fructe
- băuturi răcoritoare
- concentrate din fructe

OLTCHIM ROMANIA

Rm .Vâlcea; Str. Uzinei nr.1;
tel 050 / 736101 - 5; 050 / 730001 - 5; fax 050 / 735030; 050 / 730877

CHIMINFORM DATA S.A.
E 1446
FF
8 000000 333155

Martie 1997, vol.48
Chem. Abs.
RCBUAU 48 (3) - 1997
ISSN 0034 - 7752

REVISTA DE CHIMIE

3 '97

CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICĂ
UTILAJ CHIMIC
BIOTEHNOLOGIE
PROTECȚIA MEDIULUI
DIN ISTORIA CHIMIEI
MARKETING-MANAGEMENT

FONDATĂ ÎN ANUL 1949

SOCIETATEA COMERCIALA
"TURNU" - S.A.
TURNU MĂGURELE

TEL. (047)412620,411320 - FAX (01)3123693

UNA DIN MARILE UNITAŢI PRODUCĂTOARE DE INGRĂŞĂMINTE CHIMICE DIN ROMÂNIA CU PESTE 30 DE ANI ACTIVITATE ÎN DOMENIU.

PRODUCE SI COMERCIALIZEAZA :

- ACID SULFURIC TEHNIC
- ACID FOSFORIC TEHNIC
- ACID AZOTIC
- SARURI DE FLUOR
- SULFAT DE ALUMINIU
- INGRASAMANT FOLIAR
- AMONIAC TEHNIC
- AZOT LICHID
- OXIGEN TEHNIC
- UREE
- AZOTAT DE AMONIU
- NITROCALCAR GRANULAT SI PERLAT
- INGRASAMINTE COMPLEXE CU SOLUBILITATE TOTALA IN APA (DAP, NP si NPK)
- INGRASAMINTE COMPLEXE CU SOLUBILITATE PARTIALA IN APA (NITROFOSFATI , NP si NPK)

- PARTENER DE INCREDERE IN AFACERI CU FIRME DIN PESTE 50 DE TARI
- AMPLASAMENT IDEAL - POSIBILITATEA UNUI TRANSPORT FLUVIAL
- OFERA LA EXPORT MARI CANTITATI DE :

  - UREE
  - NITROCALCAR
  - INGRASAMINTE COMPLEXE

NU EZITATI SA NE CONTACTATI !
ADRESA NOASTRA ESTE:
S.C. TURNU S.A.
TURNU MAGURELE
STR. PORTULUI, NR. 1, COD 0750
TELEORMAN

MINISTERUL INDUSTRIEI

REVISTA DE CHIMIE

București ◆ România

martie 1997
vol. 48, pag. 175 - 264
Chem. Abs.:
RCBUAU 48 (3) 175 - 264 (1997)
ISSN 0034-7752

3

COLEGIUL DE REDACȚIE:
PETRU FILIP (președinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreședinte)
ALEXANDRU T. BALABAN, FLORIN BADEA, GEORGE E. BAIULESCU, ȘTEFAN DOGARU, PETER GLÜCK, IONEL HAIDUC, SILVIU ISTRĂTESCU, VALERIU V. JINESCU, DUMITRU MARGHITA, ADRIAN MĂGUREANU, MIHAI PARASCHIV, OLIVIU POPA, IOAN PREJMEREANU, CONSTANTIN ROIBU, RODICA VÎLCU, ION ZGÎIA,
PAUL GH. ZUGRĂVESCU
NELIA MIHĂILĂ (redactor șef); DOINA BARBOS (redactor de rubrică)

CORINA FLORIȚA, I. HAVRINCEA, Ș.FLORIȚA și M. MĂTIEȘ	179-191	Posibilități de valorificare superioară a izobutiraldehidei prin reacția de autocondensare
ELISABETA BÂLBÂIE, LILIANA OJOG, MARIA-STELUȚA TĂTARU, DOINA MARINACHE și SANDA MARIA DONCEA	192-197	Antioxidanți peroxidolitici I. Sinteza complecșilor 2-mercaptobenztiazolului cu Co, Cd, Cu, Ni și a unor aducți aminici
SÎNZIANA ROȘCA, ANCA MARTON, G.MARTON și S.ROȘCA	198-203	Reacții de substituție nucleofilă aromatică în solvenți aprotici dipolari. III. Calculul reactivității fenoxizilor de potasiu *m*- și *p*- disubstituiți în reacția cu *p*-nitroclorobenzen în dimetilformamidă
CECILIA VASS	204-207	Studiul influenței unor mercaptoderivați asupra galvanizării lucioase prin utilizarea celulei Hull
RODICA PODE , A.IOVI și GEORGETA BURTICĂ	208-212	Studii asupra procesului de obținere a azotatului de amoniu de calitate superioară
R.Z.TUDOSE și MARIA GAVRILESCU	213-231	Hidrodinamica sistemelor trifazice în coloane cu barbotare
MIHAELA COSTACHE, S.STĂNESCU și P.CAPOTĂ	232-234	Determinarea unor microelemente din fibrele de lână prin spectrometrie de emisie atomică cu plasmă cuplată inductiv (ICP-AES)
A.DUCA și DOINA BÂLBĂ	235-238	Voltametrie stripping și potențiometrie cu electrozi zeolit-modificați
C.SÂRBU și SIMONA COBZAC	239-245	Validarea funcției de calibrare lineară în cromatografia pe strat subțire folosind analiza variantei
G.BEIZADEA și OANA IOACHIMESCU	246-251	Influența temperaturii asupra comportării sulfatului de cadmiu ca inhibitor al coroziunii aluminiului în medii acide
		SCURTE COMUNICĂRI
DOINA MACOCINSCHI, C. CIOBANU, I. BESTIUC, ELENA COSTEA și MONICA LEANCA	252-255	Reacția necatalitică a acidului salicilic cu carbonatul de etilenă
		BIOTEHNOLOGIE
M. ZAMFIR	256-264	Procese metilante. I.

• Anunțuri 191, 251 • Recenzii 245 •

CONTENTS

CORINA FLORIȚA, I. HAVRINCEA, Ș. FLORIȚA, M. MĂTIEȘ
Possibilities of a Higher Turning to Good Value of Isobutyraldehyde by Self-Condensation Reaction 179

ELISABETA BÂLBÂIE, LILIANA OJOG, MARIA-STELUȚA TĂTARU, DOINA MARINACHE, SANDA MARIA DONCEA
Peroxidolitic Antioxidants
I. Synthesis of the 2-Mercaptobenzothiazole Complexes with Co, Cd, Cu, Ni and of Some Amide Adducts 192

SÎNZIANA ROȘCA, ANCA MARTON, G. MARTON, S. ROȘCA
Aromatic Nucleophile Substitution Reactions in Dipole Solvents
III. Reactivity calculation for the *m*- and *p*- Disubstituted Phenoxides during the Reaction with *p*-Nitrochlorobenzene in Dimethylphormamide 198

CECILIA VASS
Hull Cell Measurements of Some Mercaptoderivatives upon the Bright Electroplating Process 204

RODICA PODE, A. IOVI, GEORGETA BURTICĂ
Study Regarding the High Quality Ammonium 208

R.Z. TUDOSE, MARIA GAVRILESCU
Triphasic Systems Hydrodinamics in Bubble Columns 213

MIHAELA COSTACHE, S. STĂNESCU, P. CAPOTĂ
Some Microelements Determination in the Wool Fibres by ICP-AES Spectrometric Method 232

A. DUCA, DOINA BÂLBĂ
Stripping Voltametry and Potentiometry with Modified Zeolite Electrodes 235

C. SÂRBU, SIMONA COBZAC
Lineary Calibration Function Validation in Thin Layer Chromatography by Variance Analysis Method 239

G. BEIZADEA, OANA IOACHIMESCU
Temperature Influence upon Cadmium Sulphate Behaviour as Aluminium Corrosion Inhibitor in Acid Media 246

SHORT COMMUNICATIONS
DOINA MACOCINSCHI, I. BESTIUC, ELENA COSTEA, MONICA LEANCA
Non-Catalytic Reaction of Salicilic Acid with Ethylene Carbonate 252

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

SOMMAIRE

CORINA FLORIȚA, I. HAVRINCEA, Ș. FLORIȚA, M. MĂTIEȘ
Possibilités de valorisation supérieure du isobutyraldéhyde par la réaction d'autocondensation 179

ELISABETA BÂLBÂIE, LILIANA OJOG, MARIA-STELUȚA TĂTARU, DOINA MARINACHE, SANDA MARIA DONCEA
Antioxydants peroxydolitiques.
1. Synthèse des complexes 2-mercaptobenzthiazole à Co, Cd, Cu, Ni et des quelques adducts amidiques 192

SÎNZIANA ROȘCA, ANCA MARTON, G. MARTON, S. ROȘCA
Réactions de substitution nucléophyle aromatique dans solvants aprotiques dipolaires
III. Calcul de réactivité des phénoxydes de potassium *m*- et *p*-disubstituts dans la réaction à *p*-nitroclorobenzène dans dimètylformamide 198

CECILIA VASS
Étude à cellule Hull de l'influence des mercaptoderivés sur la galvanisation brillante 204

RODICA PODE, A. IOVI, GEORGETA BURTICĂ
Études sur le processus d'obtention d'azotate d'ammonium de qualité supérieure 208

R.Z. TUDOSE, MARIA GAVRILESCU
Hydrodinamique des systèmes triphasiques dans les colonnes à barbotage 213

MIHAELA COSTACHE, S. STĂNESCU, P. CAPOTĂ
Détermination des microéléments dans les fibres de laine par spectromètrie d'émission atomique à plasma couplé inductif (ICP-AES) 232

A. DUCA, DOINA BÂLBĂ
Voltamètrie "stripping" et potentiomètrie à électrodes zéolite-modifiés 235

C. SÂRBU, SIMONA COBZAC
Validation de la fonction de calibrage linéaire dans chromatographie en couche mince, en utilisant l'analyse de la variation 239

G. BEIZADEA, OANA IOACHIMESCU
Influence de la température sur le comportement du sulfate de cadmium comme inhibiteur de la corrosion d'aluminium dans millieux acides 246

COURTES COMMUNICATIONS
DOINA MACOCINSCHI, I. BESTIUC, ELENA COSTEA, MONICA LEANCA
Réaction noncatalytique d'acide salicylique à carbonate d'éthylène 252

Les personnes desirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées a s'addresser à:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

INHALT

CORINA FLORIȚA, I. HAVRINCEA, Ș. FLORIȚA, M. MĂTIEȘ
Möglichkeiten zur überlegenen Verwertung von Isobutyraldehyd durch Autokondensationsreaktion 179

ELISABETA BÂLBÂIE, LILIANA OJOG, MARIA-STELUȚA TĂTARU, DOINA MARINACHE, SANDA MARIA DONCEA
Peroxydolitische Antioxidationsmittel
I. Synthese der Komplexe von 2-Merkaptobenzthiazol mit Co, Cd, Cu, Ni und der Amiddadukte 192

SÎNZIANA ROȘCA, ANCA MARTON, G. MARTON, S. ROȘCA
Reaktionen nukleophiler aromatischen Substitution in aprotischen Dipollösemitteln
III. Berechnung der Reaktivität von bisubstituierten Kaliumphenoxyden *m*- und *p*- in der Reaktion mit *p*-Nitrochlorbenzol im Dimethylformamid 198

CECILIA VASS
Studium mittels Hull-Zelle zum Einfluss von Merkaptoderivaten auf die glänzende Galvanisierung 204

RODICA PODE, A. IOVI, GEORGETA BURTICĂ
Studien zum Gewinnungsprozess des Ammoniumnitrats hoher Qalität 208

R.Z. TUDOSE, MARIA GAVRILESCU
Hydrodynamik der Dreiphasensysteme in Kollonen mit Durchperlen 213

MIHAELA COSTACHE, S. STĂNESCU, P. CAPOTĂ
Bestimmung von Mikroelementen aus den Wollfasern durch Atomemissionsspektroskopie mit induktionsgekoppeltem Plasma (ICP-AES) 232

A. DUCA, DOINA BÂLBĂ
Stripping-Voltametrie und Potentiometrie mit zeolithmodifizierten Elektroden 235

C. SÂRBU, SIMONA COBZAC
Validierung der Linearkalibrierfunktion in der Chromatographie an der dünnen Schicht unter Anwendung der Variationsanalyse 239

G. BEIZADEA, OANA IOACHIMESCU
Einfluss der Temperatur aufs Verhalten des Kadmiumsulfats als Hemmungsmittel der Korrosion von Aluminium in sauren Medien 246

KURZE MITTEILUNGEN
DOINA MACOCINSCHI, I. BESTIUC, ELENA COSTEA, MONICA LEANCA
Nichtkatalytische Reaktion der Salizylsäure mit dem Äthylenkarbonat 252

Zwecks Kontaktaufnahme mit dem Verfasser wenden Sie sich bitte an:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

СОДЕРЖАНИЕ

КОРИНА ФЛОРИЦА, И. ХАВРИНЧЕА, Ш. ФЛОРИЦА, М. МЭТИЕШ
Возмижности высшего освоения изобутиральдегида путём реакции автоконденсации 179

ЕЛИСАБЕТА БЫЛБЫЙЕ, ЛИЛИАНА ОЖОГ, МАРИЯ-СТЕЛУЦА ТЭТАРУ, САНДА ДОНЧЕА
Пероксидолитические антиоксиданты. I. Синтез комплексов 2-меркаптобензтиазола с Co, Cd, Ni и нескольких амидных аддуктов 192

СЫНЗИЯНА РОШКА, АНКА МАРТОН, Г. МАРТОН, С. РОШКА
Реакции ароматической нуклеофильной субституции в диполярных апротических растворителях
III. Расчёт реактивности феноксидов калия *m*- и *p*- дизамещённых в реакции с *p*-нитрохлорбензен в диметилформамиде 198

ЧЕЧИЛИЯ ВАСС
Изучение с клеткой Хул влияния меркалтозамещённых на блестящей гальванизации 204

РОДИКА РОДЕ, А. ЙОВУ, ДЖЕОРДЖЕТА БУРТИКЭ
Изучение процесса получения азотата аммония высшего качества 208

П. ТУДОСЕ, МАРИЯ ГАВРИЛЕСКУ
Гидродинамика трифазных системах в коллонах с барботированием 213

МИХАЭЛА КОСТАКЕ, С. СТЭНЕСКУ, П. КАПОТЭ
Определение микроэлементов из шерстяных волокон путём спектрометрии атомной передачи с индуктивно-связанной плазмой (ICP-AES) 232

А. ДУКА, ДОЙНА БЫЛБЭ
Вольтметрия stripping и потенциометрия с модифицированными зеолитными электродами 235

К. СЫРБУ, СИМОНА КОБЗАК
Утверждение функции линейнной калибровании в хроматографии на тоньком слое, используя анализа колебания 239

Г. БЕЙЗАДЕА, ОАНА ИОАКИМЕСКУ
Влияние температуры на поведением сульфата кадмия в виде ингибитора коррозии алюминия в кислотных средах 246

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ
ДОЙНА МАКОЧИНСКИ, К. ЧЙОБАНУ, И. БЕСТЮК, ЕЛЕНА КОСТЕА, МОНИКА ЛЕАНКА
Некаталитическая реакция салициловой кислоты с карбонатом этилена 252

Желающие вступить в переписку с авторами могут обращаться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

CORINA FLORIȚA
IOAN HAVRINCEA
ȘERBAN FLORIȚA
MARIUS MĂTIEȘ

Posibilități de valorificare superioară a izobutiraldehidei prin reacția de autocondensare

C.Z.: 66.095.3:547.28

This paper presents the systematized literature data regarding the isobutyraldehyde self-condensing reaction, as well as the reaction conditions, function of the catalysts.

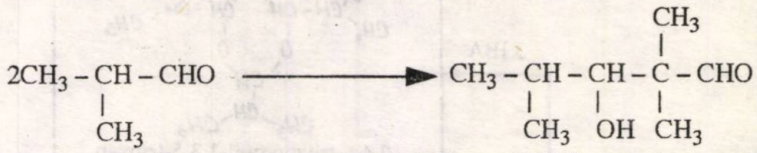
The possibility of the isobutyraldehyde higher turning to good value is also considered.

Izobutiraldehida rezultă ca subprodus la hidroformilarea propilenei alături de *n*-butiraldehidă, raportul dintre acestea depinzând de procedeul de joasă sau înaltă presiune care se utilizează. Izobutiraldehida se hidrogenează catalitic, rezultând izobutanol.

Dintre numeroasele posibilități de valorificare superioară a izobutiraldehidei o direcție deosebit de interesantă, prin produsele obținute, este reacția de autocondensare (fig.1). În continuare se prezintă aceste reacții.

Condensarea aldolică

Prin condensarea aldolică între două molecule de izobutiraldehidă se obține izobutiraldol:



3-hidroxi-2,2,4-trimetilpentanal (izobutiraldol)

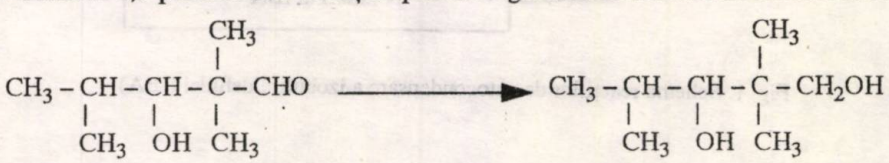
Dimerizarea izobutiraldehidei are loc în prezența catalizatorilor bazici. Reacția a fost studiată de mai mulți cercetători [1-9] și rezultatele cercetărilor sunt prezentate în tabelul 1.

După cum reiese din tabelul 1, la reacția de obținere a izobutiraldolului se utilizează catalizatori bazici, reacția nu este selectivă, alături de produsul dorit obținându-se și monoizobutirat de 2,2,4-trimetil-1,3-pentandiol. Se obține izobutiraldol de mare puritate cu randamente bune doar când se utilizează drept catalizatori schimbători de ioni cu bazicitate scăzută sau medie [7-9].

Cinetica aldolizării izobutiraldehidei a fost studiată de către Y.Hine [10] cu ajutorul spectroscopiei IR și RMN.

Izobutiraldolul este materia primă pentru sinteza 2,2,4-trimetil-1,3-pentandiolului care, la rândul său, este un produs valoros, utilizat ca atare sau sub forma derivaților săi.

2,2,4-Trimetil-1,3-pentandiolul se obține prin hidrogenarea catalitică a izobutiraldolului [6,11,12]:



2,2,4-trimetil-1,3pentandiol

Ing. CORINA FLORIȚA, ing. IOAN HAVRINCEA, ing. ȘERBAN FLORIȚA și dr.ing. MARIUS MĂTIEȘ, Institutul de Cercetări Chimice București, laboratorul "Solventul", Timișoara

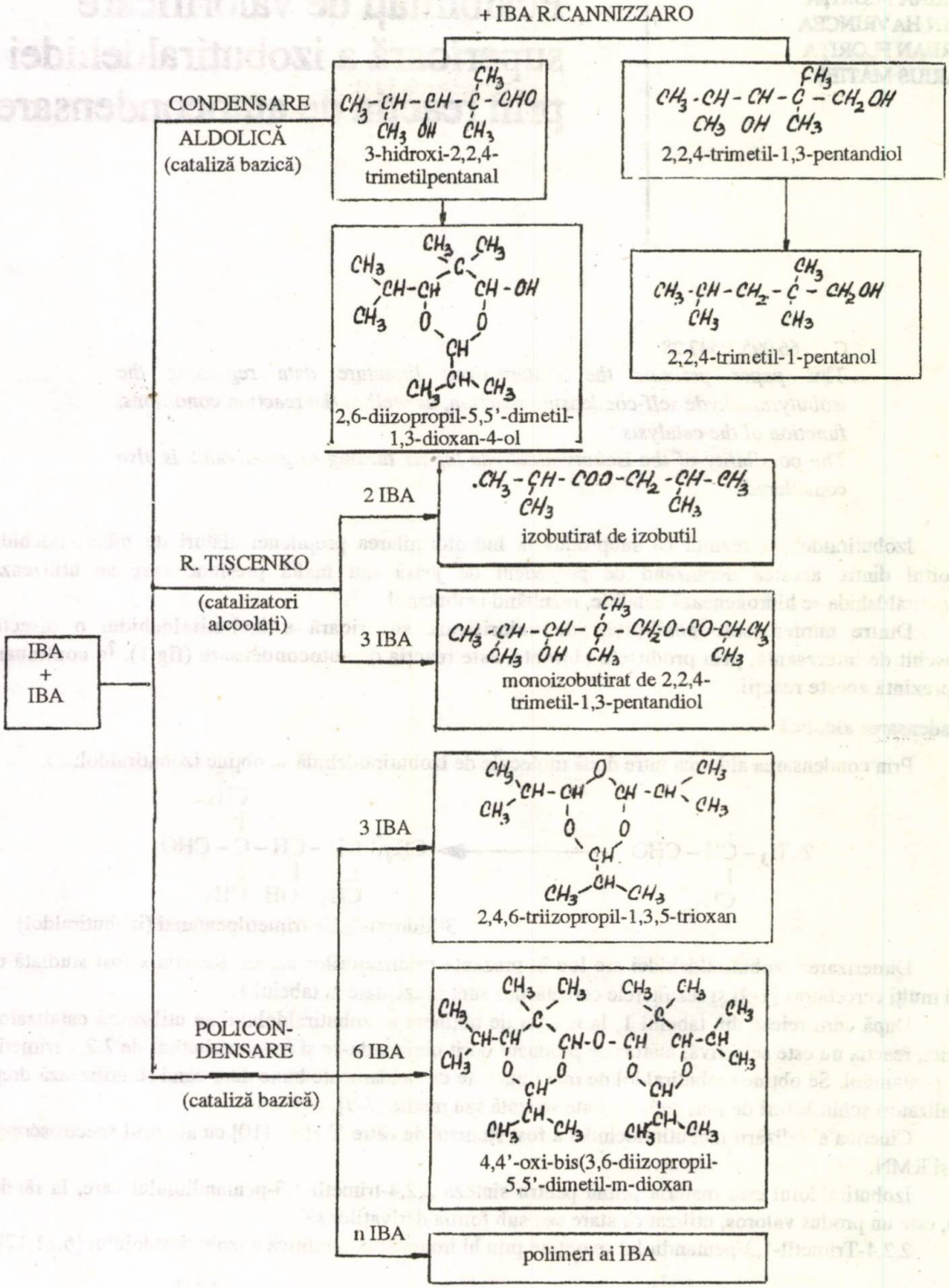


Fig. 1. Schema reacțiilor de autocondensare a izobutiraldehidei (IBA)

În tabelul 2 se prezintă condițiile de reacție și catalizatorii utilizați la obținerea diolului.

Când se utilizează drept catalizator Ni-Raney se obține diol cu randament 94% [6], pe când la utilizarea catalizatorului de Ni/kieselgur reacția decurge neselectiv alături de diol, obținându-se și monoizobutirat de 2,2,4-trimetil-1,3-pentandiol [12].

Tabelul 1

CONDIȚIILE DE REACȚIE ȘI CATALIZATORII UTILIZAȚI LA OBȚINEREA IZOBUTIRALDOLULUI

Catalizator	Temperatura, °C	Produși de reacție	Indicații bibliografice
K_2CO_3	rece cald	izobutiraldol izobutiraldol + monoester*	[1]
KOH	ambiantă	izobutiraldol + monoester	[2]
$Ca(OH)_2$	–	izobutiraldol + monoester	[3]
Hidroxizi alcalini soluție apoasă	0 - 20	izobutiraldol	[6]
Anioniți	50 - 70	izobutiraldol	[7-9]

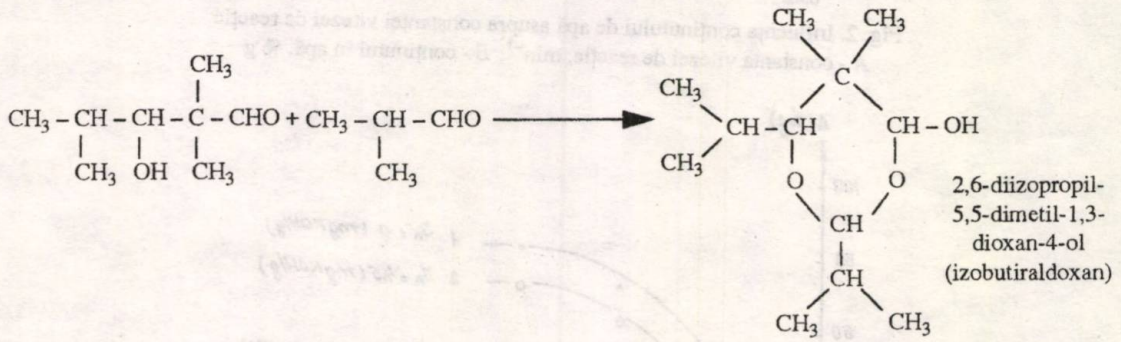
* monoester = monoizobutirat de 2,2,4-trimetil-1,3-pentandiol

Tabelul 2

CONDIȚIILE DE REACȚIE ȘI CATALIZATORII UTILIZAȚI LA OBȚINEREA 2,2,4-TRIMETIL-1,3-PENTANDIOLULUI

Catalizator	Temperatura, °C	Presiune, bar	Indicații bibliografice
Oxizi Pt, Ni/suport sau oxizi de Cu-Cr	–	normală și ridicată	[11]
Ni-Raney	125 - 165	ridicată	[6]
52% Ni/kieselgur	120	100	[12]

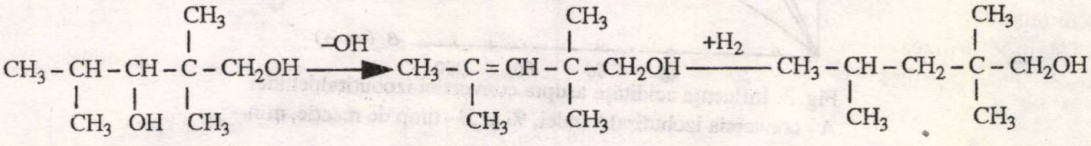
Prin reacția izobutiraldolului cu o moleculă de izobutiraldehidă în prezență de catalizator anionit la temperatura de 5-10°C se obține, cu randament de 70%, izobutiraldoxan, un trimer ciclic [13]:



2,6-diizopropil-5,5-dimetil-1,3-dioxan-4-ol (izobutiraldoxan)

Prin reacția Cannizzaro a izobutiraldehidei cu izobutiraldolul se obține, cu randamente mici, 2,2,4-trimetil-1,3-pentandiol.

Prin deshidratarea 2,2,4-trimetil-1,3-pentandiolului și hidrogenarea catalitică a dublei legături se obține un alcool ramificat [14] cu utilizări practice interesante:

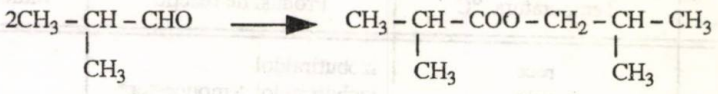


2,2,4-trimetil-pentanol-1

Reacţia Tişcenko

Sinteza izobutiratului de izobutil

Prin reacţia Tişcenko a două molecule de izobutiraldehidă se obţine izobutiratul de izobutil:



izobutirat de izobutil

Încă din anul 1899 Tişcenko s-a ocupat de studiul condensării aldehidelor alifatice şi aromatice. Studiind diferiţi catalizatori, a ajuns la concluzia că cei mai eficienţi sunt alcoolaţii şi, în special, cel de aluminiu.

Utilizarea alcoolaţilor impune însă condiţii severe în ceea ce priveşte conţinutul în apă şi acid a aldehidei de la care se pleacă. Un studiu amănunţit privind influenţa purităţii aldehidei asupra randamentului de obţinere a esterilor prin reacţia Tişcenko a fost efectuat de V.M.Gavrilova şi colaboratorii [15].

Creşterea neînsemnată a umidităţii izobutiraldehidei duce la scăderea bruscă a vitezei de reacţie, atât din cauza hidrolizei catalizatorului (fig. 2)

$$Al(OR)_3 + 3\,H_2O \longrightarrow Al(OH)_3 + 3\,ROH,$$

cât şi din cauza aciditătii izobutiraldehidei (fig. 3):

$$Al(OC_4H_9)_3 + 3\,C_3H_7 - COOH \longrightarrow (C_3H_7 - COO)_3Al + C_4H_9OH$$

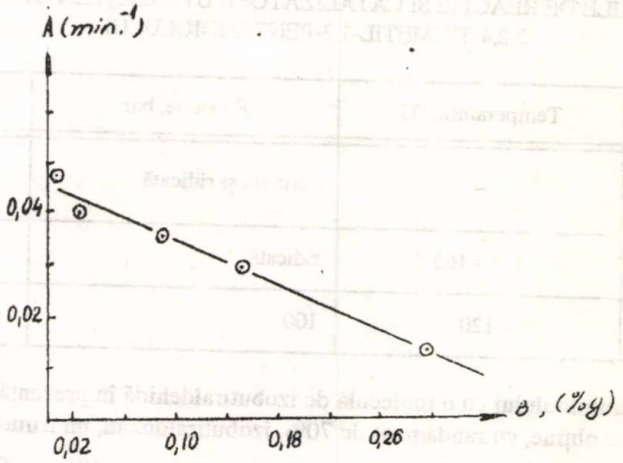


Fig. 2. Influenţa conţinutului de apă asupra constantei vitezei de reacţie
A - constanta vitezei de reacţie, min^{-1}; *B* - conţinutul în apă, % g

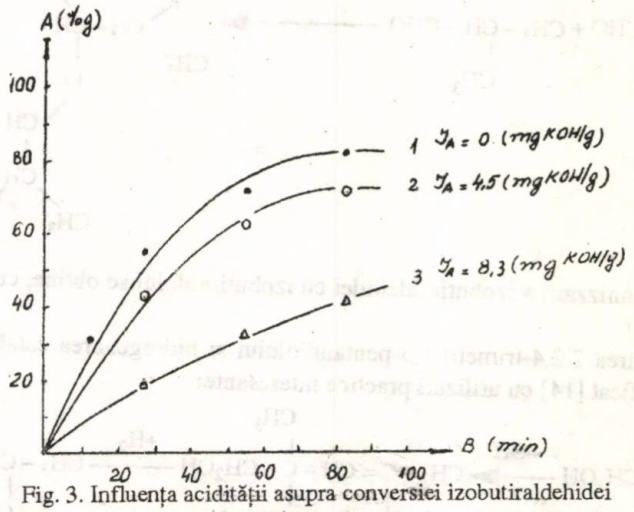


Fig. 3. Influenţa aciditătii asupra conversiei izobutiraldehidei
A - conversia izobutiraldehidei, % g; *B* - timp de reacţie, min

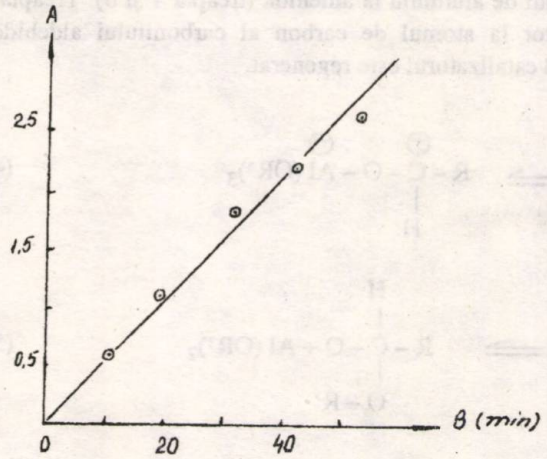


Fig. 4. Dependența ln $a\,(a-x)$ de timp pentru reacția de autocondensare a izobutiraldehidei
A - ln $a\,(a-x)$; B - timp de reacție, min

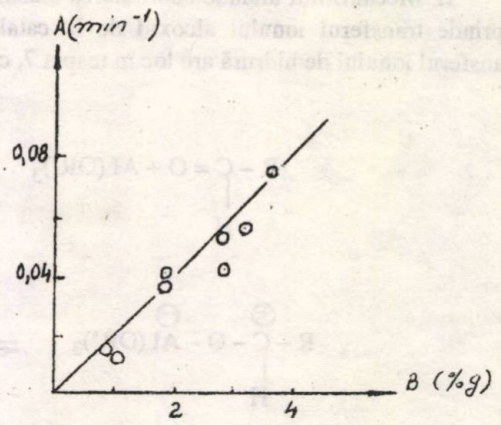


Fig. 5. Influența concentrației catalizatorului asupra constantei vitezei de reacție
A - constanta vitezei de reacție, min^{-1}
B - concentrația catalizatorului, % g

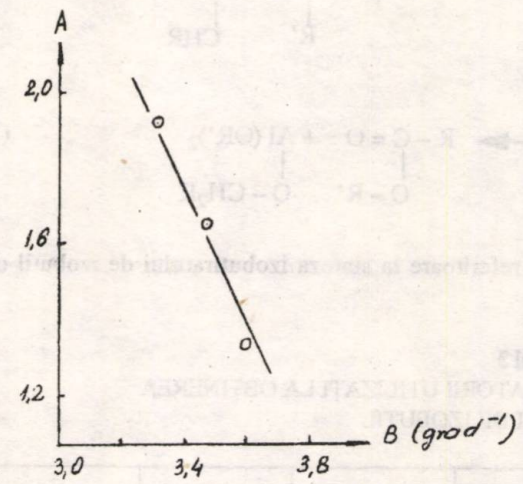


Fig. 6. Dependența constantei vitezei de reacție de temperatură
A - lg k x 10^3
B - $1/T$ x 10^3, grad $^{-1}$

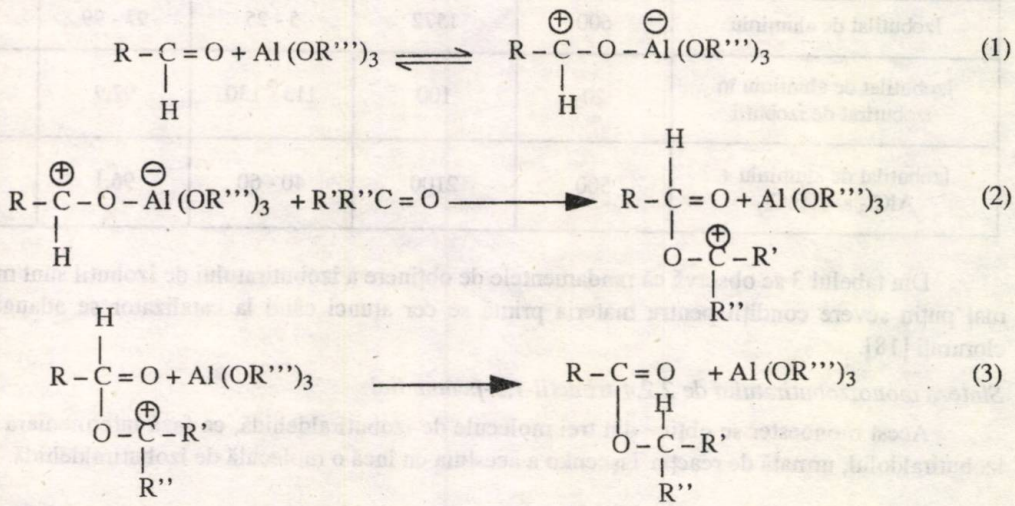
S-a studiat dependența vitezei de reacție de timp și s-a determinat că este de ordinul 1 în raport cu aldehida (fig. 4) și cu catalizatorul (fig. 5).

S-a studiat influența temperaturii asupra vitezei de reacție (fig. 6) și s-a calculat energia de activare E = 2940 cal/mol. Dependența constantei vitezei de reacție cu temperatura este dată de relația:

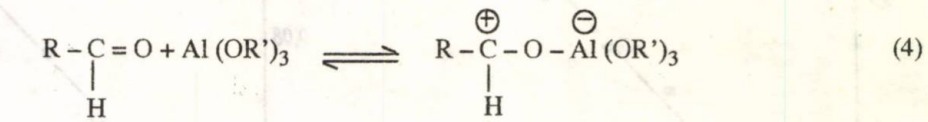
$$\lg (K \cdot 10^3) = 10{,}24 - 2840 / T$$

Cercetătorii japonezi [16] au studiat această reacție și au stabilit că sunt posibile două mecanisme de reacție:

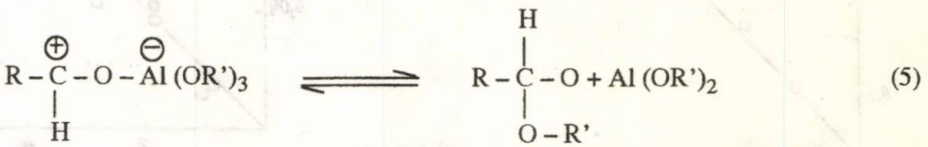
A. Mecanismul presupune formarea complexului (treapta 1), urmată de adiția atomului de oxigen al aldehidei la ionul carboniu al complexului (treapta 2) și transferul ionului de hidrură.



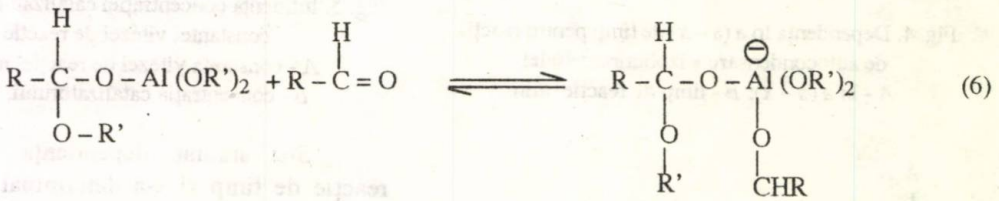
B. Mecanismul include coordinarea alcoxidului de aluminiu la aldehidă (treapta 4 și 6). Treapta 5 cuprinde transferul ionului alcoxid de la catalizator la atomul de carbon al carbonilului aldehidei. Transferul ionului de hidrură are loc în teapta 7, când catalizatorul este regenerat.



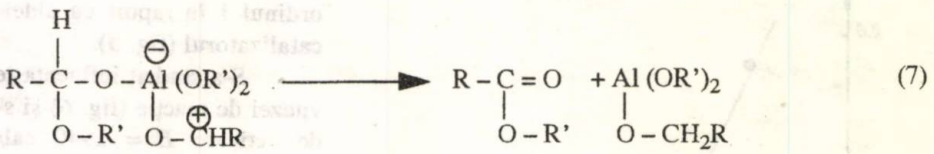
(4)



(5)



(6)



(7)

În tabelul 3 se prezintă rezultatele cercetărilor referitoare la sinteza izobutiratului de izobutil din izobutiraldehidă prin reacția Tișcenko.

Tabelul 3

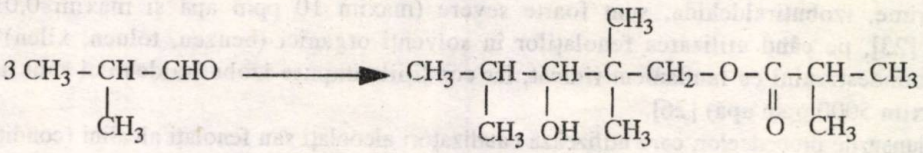
CONDIȚIILE DE REACȚIE ȘI CATALIZATORII UTILIZAȚI LA OBȚINEREA IZOBUTIRATULUI DE IZOBUTIL

Catalizator	Materia primă		Temperatura, °C	Randament, %	Indicații bibliografice
	H_2O ppm maxim	Acid ppm maxim			
Izobutilat de aluminiu	600	1572	5 - 25	97 - 99	[15]
Izobutilat de aluminiu în izobutirat de izobutil	20	100	115 - 130	97,9	[17]
Izobutilat de aluminiu + $AlCl_3$ sau $ZnCl_2$	500	2100	40 - 60	96,1	[18]

Din tabelul 3 se observă că randamentele de obținere a izobutiratului de izobutil sunt mari, dar cele mai puțin severe condiții pentru materia primă se cer atunci când la catalizator se adaugă și produși clorurați [18].

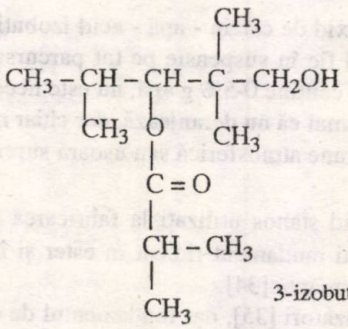
Sinteza monoizobutiratului de 2,2,4-trimetil-1,3-pentandiol

Acest monoester se obține din trei molecule de izobutiraldehidă, ca fază intermediară se formează izobutiraldolul, urmată de reacția Tișcenko a acestuia cu încă o moleculă de izobutiraldehidă.



1-izobutirat de 2,2,4-trimetil-1,3-pentandiol (I)

+



3-izobutirat de 2,2,4-trimetil-1,3-pentandiol (II)

Existența celor doi izomeri a fost pusă în evidență de H.F.White și colaboratorii [19] prin spectroscopie RMN, proporția acestora fiind de 59% (I) și 41% (II).

Prepararea monoesterilor diolilor cu ramificare neopentilică a fost descrisă încă din 1887 de L.Claisen, iar mai târziu V.E.Tișcenko [2] a studiat în amănunțime această reacție care a primit numele său.

Unii autori au arătat că reacția poate avea loc chiar în absența catalizatorilor [20, 21].

Cu toate acestea, obținerea monoizobutiratului de 2,2,4-trimetil-1,3-pentandiol cu randamente acceptabile se face numai în prezența catalizatorilor. S-au utilizat cu succes o serie de catalizatori: alcoolați, fenolați, hidroxizi de metale alcaline și alcalino-pământoase, oxizi de metale, anioniți etc. În tabelul 4 sunt prezentați o parte dintre catalizatorii cei mai utilizați [22-35].

Din tabelul 4 se observă că randamentele de obținere a monoesterului sunt în general bune.

Tabelul 4

CONDIȚIILE DE REACȚIE ȘI PERFORMANȚELE CATALIZATORILOR UTILIZAȚI LA OBȚINEREA MONOIZOBUTIRATULUI DE 2,2,4-TRIMETIL-1,3-PENTANDIOL

Catalizator	% catalizator față de aldehidă	Temperatura, °C	Presiune, bar	Randament, %	Indicații bibliografice
Alcoolați de metale alcaline (în soluție alcoolică)	0,01 - 2	30 - 95	–	90 - 100	[22-25]
Fenolați de metale alcaline (în solvenți organici)	0,3 - 5	75 - 85	–	92	[26]
Hidroxizi de metale alcaline (solizi sau soluție apoasă sau alcoolică)	0,5 - 3	35 - 120	–	40 - 98,4	[27-32]
Hidroxizi de metale alcalino-pământoase ($Ca(OH)_2$ + apă + acid izobutiric)	1,5 - 5	40 - 90	1 - 10	80	[33]
SnO sau zinc metalic	2	180	7	90	[34]
Schimbători de ioni (anioniți)	1/2,65 (raport volumetric)	80 - 90	–	77	[35]

La utilizarea alcoolaților randamentul în monoester este mare, dar condițiile de puritate impuse materiei prime, izobutiraldehida, sunt foarte severe (maxim 10 ppm apă și maxim 0,01% acid izobutiric) [23], pe când utilizarea fenolaților în solvenți organici (benzen, toluen, xilen) permite obținerea monoesterului cu randament ridicat, iar condițiile impuse izobutiraldehidei sunt mai puțin severe (maxim 5000 ppm apă) [26].

Neajunsurile procedeelor, care utilizează catalizatori alcoolați sau fenolați alcalini (condiții severe de puritate pentru materia primă, manipulări periculoase la obținerea catalizatorilor, prezența solvenților) se pot înlătura prin folosirea catalizatorilor pe bază de hidroxizi de metale alcaline, soluții apoase 5-50% [28-30], dar randamentele sunt mici.

Utilizarea unui sistem catalitic: hidroxid de calciu - apă - acid izobutiric [33] într-o proporție bine stabilită, astfel încât hidroxidul de calciu să fie în suspensie pe tot parcursul reacției, s-a dovedit foarte eficientă. În acest caz izobutiraldehida poate conține 0-5% g apă, nu este necesar a se inertiza atmosfera în care are loc reacția, oxidarea aldehidei nu numai că nu deranjează, dar chiar mărește viteza de reacție, care devine mai selectivă. Reacția are loc la presiune atmosferică sau ușoară suprapresiune cu un randament în jur de 80%.

Catalizatorii de zinc metalic sau oxid stanos utilizați la fabricarea monoizobutiratului de 2,2,4-trimetil-1,3-pentandiol permit obținerea unui randament ridicat în ester și înlătură faza de îndepărtare a catalizatorului, reacția are loc într-o singură treaptă [34].

Se mai pot utiliza anioniți ca și catalizatori [35], dar randamentul de obținere a monoesterului este de numai 77%.

Randamentul în monoester depinde de sistemul catalitic și de condițiile de reacție.

S-a studiat influența temperaturii în reacția de obținere a monoizobutiratului de 2,2,4-trimetil-1,3-pentandiol în prezența catalizatoului de izobutilat de sodiu în izobutanol (tabelul 5) [23]. Se observă că cele mai bune performanțe se obțin în jurul temperaturii de 80°C.

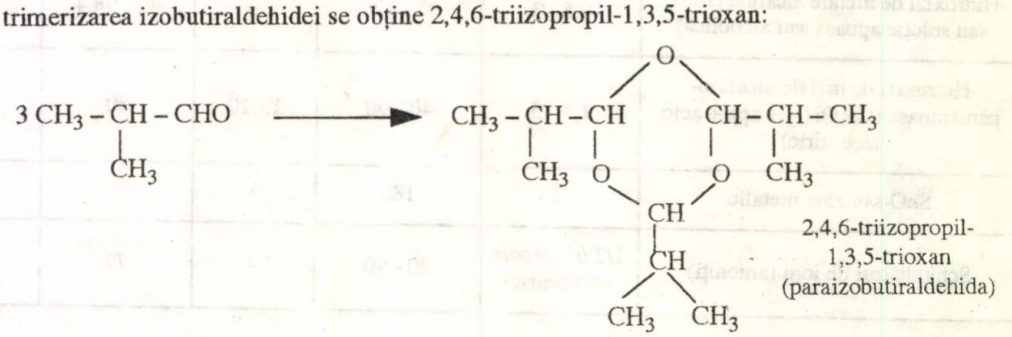
Tabelul 5

INFLUENȚA TEMPERATURII ASUPRA COMPOZIȚIEI PRODUSULUI DE REACȚIE LA SINTEZA MONOIZOBUTIRATULUI DE 2,2,4-TRIMETIL-1,3-PENTANDIOL

Număr experiment	1	2	3	4	5	6
Temperatura, °C	65	85	95	105	115	125
compoziția produsului de reacție brut, % g:						
1-izobutirat de 2,2,4-trimetil-3-hidroxipentil	71,0	90,0	70,4	53,0	30,4	23,6
2,2,4-trimetil-1,3-pentandiol	14,0	2,2	15,2	20,4	25,8	14,6
diizobutirat de 2,2,4-trimetil-1,3-pentandiol	8,8	0,8	10,4	17,2	16,7	13,7
izobutirat de izobutil	4,8	3,7	4,0	7,7	26,2	46,9
conversia izobutiraldehidei, % g	98,6	96,7	100,0	98,3	99,0	98,8

Policondensarea

Prin trimerizarea izobutiraldehidei se obține 2,4,6-triizopropil-1,3,5-trioxan:



2,4,6-triizopropil-1,3,5-trioxan (paraizobutiraldehida)

Trimerul este un compus cristalin, sublimabil fără miros, cu temperatura de topire 59-64°C [36-38], spectrele IR și RMN confirmând această structură [38].

Trimerizarea izobutiraldehidei este catalizată chiar de razele UV.

Cercetătorii japonezi au studiat mai multe tipuri de catalizatori pentru reacția de trimerizare a izobutiraldehidei [39-41] (tabelul 6).

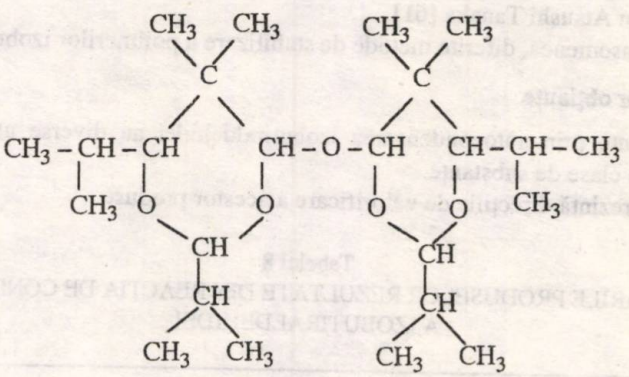
Tabelul 6

CONDIȚIILE DE REACȚIE ȘI CATALIZATORII UTILIZAȚI LA OBȚINEREA 2,4,6-TRIIZOPROPIL-1,3,5-TRIOXANULUI

Catalizator	Mediu de reacție	Temperatură, °C	Timp, h	Randament, % g	Indicații bibliografice
H_2SO_4 (52-60%); H_3PO_4 (75-85%); HCl; HNO_3 (gazos); acid benzensulfonic; acizi Lewis	solvenți organici	0-50	4	90	[39]
H_2SO_4 (50%)	–	-3 – 0	1,3	75	[40]
Oxizi de Zr, Sn, Ti sau hidroxid de Zr	–	–	12	80	[41]

Procedeele de obținere a paraizobutiraldehidei, utilizând catalizatori puternic acizi, par cele mai eficiente [39].

Prin policondensarea a șase molecule de izobutiraldehidă [42] în prezența catalizatorilor (acid para-toluensulfonic, acid sulfuric sau BF_3) la temperatura de 65-75°C, se obține, după prelucrarea produsului brut, un compus cu formula empirică $C_{24}H_{46}O_5$, stabilită prin determinările de analiză elementară și greutate moleculară. Structura acestui produs, confirmată de studiile de spectroscopie IR și RMN, este următoarea:



4,4'-oxi-bis(2,6-diizopropil-5,5-dimetil-*m*-dioxan)

Acest produs este un lichid incolor cu punctul de fierbere la 0,2 mm Hg de 120-122°C, indice de refracție la 20°C - 1,4490 și densitate la 20°C - 0,9595 g/cm^3.

Dacă prin policondensarea a trei și șase molecule de izobutiraldehidă s-au obținut produse unitare cu caracteristici bine determinate, la polimerizarea mai avansată se obțin substanțe neuniforme, compuse dintr-un amestec de polimeri analogi deosebiți între ei prin gradul de polimerizare (*n*).

Policondensarea izobutiraldehidei a fost studiată încă din anul 1930 de Connat și Peterson [43,44].

Mulți cercetători au studiat policondensarea izobutiraldehidei în scopul găsirii unor condiții de reacție și a unor catalizatori care să permită obținerea unor produse stabile cu utilizare practică. Unele din aceste procedee sunt prezentate în tabelul 7 [43-57].

Tabelul 7

CONDIȚII DE REACȚIE ȘI CATALIZATORI UTILIZAȚI ÎN REACȚIILE DE POLICONDENSARE A IZOBUTIRALDEHIDEI

Catalizator	Presiune, bar	Temperatură, °C	Mediu de reacție	Structură	Indicații bibliografice
Peroxizi	12	-	-	poliacetal	[43]
-	8	-	-	amorfă	[46]
MeX_nR_m*	-	- 40 la - 100	solvenți	cristalină	[47-49]
Trietilaluminiu	-	- 40 la - 80	solvenți	cristalină	[51]
Dietil-Zn și izopropil MgBr	-	< -15	solvenți	-	[52]
$MgSO_4$ și H_2SO_4; $CuSO_4 . 5H_2O$; $Al_2(SO_4)_3 . 18H_2O$; $NiSO_4 . 7H_2O$	-	- 30 la - 78	solvenți	-	[53-56]
Alcoolați de metale alcaline	-	- 40 la - 80	solvenți	cristalină	[57]

* - unde Me - element din grupa a II-a sau a III-a; X = Hlg, H; R = alchil, aril, alcoxi, acil

De asemenea, se poate realiza policondensarea în bloc a izobutiraldehidei utilizând catalizatori pe bază de acid fosforic și amine [58] sau complecși organici de Fe, Co, Ni și/sau Cu [59].

Efectul presiunii asupra temperaturii limită de policondensare în masă a izobutiraldehidei a fost studiat de Okamoto Massami și Osugi Jiro [60].

Studiul cristalinității și izomorfismului polimerilor și copolimerilor izobutiraldehidei a fost efectuat de către A.Novak [46] și Atsushi Tanaka [61].

S-au studiat, de asemenea, diferite metode de stabilizare a polimerilor izobutiraldehidei [62-67].

Valorificarea produselor obținute

Produsele obținute prin autocondensarea izobutiraldehidei au diverse utilizări ca atare, sau ca intermediari pentru alte clase de substanțe.

În tabelul 8 se prezintă direcțiile de valorificare a acestor produse.

Tabelul 8

UTILIZĂRILE PRODUSELOR REZULTATE DIN REACȚIA DE CONDENSARE A IZOBUTIRALDEHIDEI

Produse de reacție	Utilizări ale produselor de reacție sau derivații acestora, indicații bibliografice	
2,2,4-trimetil-1,3-pentandiol	diol [68]	insecticid [69-71], brichetare cărbuni [72], la fibre poliacrilonitrilice [73], plastifiant pentru nylon [74], pigmenți pentru vopsele [75]
	diesteri	- diacetatul ca agent antimicrobian și antifungic [76-77], dipelargonatul ca agent anticoagulant pentru combustibil de avioane [78] - diizobutiratul ca plastifiant pentru jucării, covoare [79-83], adezivi și lacuri pentru lemn [84,85], ambalaje pentru alimente [86]
	poliesteri	plastifianți și lubrifianți [87-89], lacuri și spume poliuretanice [90-92], cerneluri [93], poliesteri nesaturați [94-97], laminate acustice [98], ambalaje alimentare [99]

Produse de reacție	Utilizări ale produselor de reacție sau derivații acestora, indicații bibliografice	
Monoizobutirat de 2,2,4-trimetil-1,3-pentandiol	ester	agent de coalescență în lacuri și vopsele apoase [100-104], solvent cu evaporare lentă [29-31], antispumant în industria petrolieră [102], agent de coagulare în industria textilă [29,31,105], lacuri pentru lemn [106]
	inter-mediar	plastifiant pentru PVC [107] și polimeri acrilici [108], poliesteri pentru ambalaje [109]
Izobutirat de izobutil	ester	solvent pentru nitroceluloză, rășini vinilice și polivinilice [15], parfumuri, cosmetice și esențe alimentare
2,4,6-Triizopropil-1,3,5-trioxan	ca atare	deodorant și insecticid [40]
4,4'-Oxi-bis(2,6-diizopropil-5,5-dimetil-*m*-dioxan)	inter-mediar	crește adezivitatea materialelor plastice la sticlă și alte materiale [42]

Concluzii

În această lucrare s-a prezentat o sistematizare a numeroaselor date de literatură privind reacția de autocondensare a izobutiraldehidei.

În funcție de catalizatorii utilizați, reacția poate decurge prin: condensare aldolică (catalizatori puternic bazici), reacție Tișcenko (alcoolați de aluminiu și metale alcaline sau alcalino-pământoase), reacții de policondensare (catalizatori acizi). Se discută condițiile de reacție.

Se subliniază posibilitățile de valorificare superioară a izobutiraldehidei.

Produsele obținute prin autocondensarea izobutiraldehidei au structură neopentilică și fac parte din diferite clase de substanțe (alcooli, dioli, esteri, polimeri etc.) cu utilizări importante în diferite domenii (prelucrare materiale plastice, lacuri și vopsele, lacuri și spume poliuretanice etc.).

Bibliografie

1. KIRCHBAUM, F.M.A, Monatsh., **25**, 1904, 16/4, p. 249; (C.1904 I, 1330)
2. TIȘCENKO, V., J.Russ.Phys., Chem.Ces. **38**, 1906, 20/10, p. 355 și 482; (C. 1906 II, 1553)
3. HERMANN, R., Monatsh., **25**, 1904, 29/2, p.188; (C.1904 I, 1000)
4. GRIGNARD, V. și ILIESCO, Th.N., Compt.Rend., **190**, nr. 313, 1930, p. 556
5. BACKES, M., Bull.Soc.Chim.France, **9**, 1942, p. 60, (C.1942 II, 646)
6. HAGEMEYER, H.J., Brevet SUA 2.829.169, 1956 (C.1960, 6321)
7. MERGER, F., PLATZ, R. și NEBE, Z., Brevet SUA 3.673.258, 1972
8. * * *, BASF, Brevet Franța, 1.597.158, 1970
9. * * *, BASF, Brevet Germania, 1.643.727, 1967
10. HINE, Y., HOUSTON, Y.G. și YENSEN, Y.R., J.Org.Chem., **30**, 1965, p. 1185
11. * * *, BASF, Brevet Germania, 857800, 1952
12. YUERGEN, W., PETER, L. și SPRINGER, H., Brevet Germania, 3.403.696, 1985
13. UGLEA, C., Brevet RO, 63405, 1974
14. BALTZ, H., SCHRÖDER, POREDDA S. și ZIMNY, H.W., J.Prakt.Chem., **4**, nr. 29, 1965, p. 250
15. GAVRILOVA, V.M., RUDKOVSKI, D.M. și TRIFELI, A.G., Zhur.priklad.khim., **45**, nr. 4, 1972, p. 1320
16. OGATA, Y., KAWASAKI, A. și KISHI, I., Tetrahedron, **23**, 1967, p. 825
17. HAGEMEYER, H.J.Jr. și WRIGHT, H.N.Jr., Brevet SUA, 3.081.344, 1963
18. WERNER, H. și KERBER, H., Brevet Germania, 1.518.581, 1969
19. WHITE, H.F., DAVISSON, Ch.W. și YARBOROUGH, V.A., Analyt.Chem., **36**, nr. 8, 1964, p. 1659
20. VILIANI și NORD, J.Amer.Chem.Soc., **68**, 1946, p. 1674
21. FINCH, G.K., J.Org.Chem., **25**, 1960, p. 2219
22. ROY, M.M., DUKE, B. și PERRY, M.A., Brevet Franța, 1.414.216, 1965
23. HAGEMEYER, H.J.Jr. și WRIGHT, H.N.Jr., Brevet SUA 3.091632, 1963
24. TSUCHYIA IUNICHI, KOJIMA TAKESHI și GUNJU KATSUCHI, Brevet Japonia 7339420, 1973 (C.A. 1973, 125891 d)
25. TSUCHYIA IUNICHI, KOJIMA TAKESHI și GUNJU KATSUCHI, Brevet Japonia 52-15580, 1971 (Ref.Zhur.Khim. 7N 81, 1978)

26. TAKASU ITARU, SASAKI TAKAAKI, YAMAMOTO AKIRA și ARAI NIIGATA, Brevet Germania 2.019.192, 1970
27. OGAWA TETSUYA și NAKAMURA MAKOTO, Brevet Germania, 2.841.913, 1979
28. Mc CAIN, JAMES H. și THEILING, L., Brevet SUA 3.718.689, 1973
29. JURGEN, W. DIETER, H.H. și PETER, L., Brevet Germania 3.447.029, 1984
30. PERRY, M.A. și HAGEMEYER, H.J.Jr., Brevet SUA, 3.291.821, 1966
31. TSUCHYIA JUNICHI, KOJIMA KENZI și GUNZI KATSUITI, Brevet Japonia 52-15582, 1971 (Ref.Zhur.Khim. 9N86, 1978)
32. TSUCHYIA JUNICHI, KOJIMA KENZI și GUNZI KATSUITI, Brevet Japonia 52-15581, 1971 (Ref.Zhur.Khim. 6N79, 1978)
33. MERGER, F. și JUERGEN, H.F., Brevet SUA 4.273.934, 1981
34. MORRIS, D.L. și ANTHONY, W., Brevet SUA 4.225.726, 1980
35. UGLEA, C., ROMANȚOV, A. și GEORGESCU, F., Brevet RO, 63406, 1979
36. QUELET, R. și SICARD, G., C.R.Hebd.Seances.Acad.Sci., 212, 27/1, 1941, p. 162 (C.1941, 734)
37. SAEKI YOSHITO, Brevet Germania, 2.424.128
38. YOSHIKI OSHIRO, Kogyo Kagaku Zasshi, **70**, nr. 8, 1967, p. 1329 (C.A. **68**, 1968, 4891b)
39. MASAO FUJITA, TAKIA AKIAMA și YOSHITO SAEKI, Brevet SUA, 3.981.889, 1974
40. UENO YASUHIKO, SACHI YOSHITO, AKIYAMA TAKUYA și FUJITA MASAO, Brevet SUA, 4.045.551, 1976
41. OGAWA TETSUYA, Brevet Japonia, 78.101.386, 1978 (C.A. **90**, 1979, 152247g)
42. CONNELL, W.V. și DAVIS, H.E., Brevet SUA, 3.038.907, 1962
43. CONNAT și PETERSON, J.Amer.Chem.Soc., **52**, 1930, p. 1668
44. CONNAT și PETERSON, J.Amer.Chem.Soc., **54**, 1932, p. 628
45. BEVINGTON, Quaterly Reviews, **6**, 1952, p. 152
46. NOVAK, A. și WHALLEY, E., Canad.J.Chem., **37**, 1959, p. 1718
47. NATTA, G., MAZZANTI, G. și CHINI, P., Brevet Germania, 1.162.563, 1960
48. NATTA, G., MAZZANTI, G. și CHINI, P., Makromol.Chem., **37**, 1960, p. 156
49. NATTA, G., MAZZANTI, G. și CHINI, P., J.Polymer.Sci., **51**, 1961, p. 505
50. MONTECATINI, Brevet Italia, 619.752
51. HIROSHI SOHUE și HIDEO KUBOTA, Bull.Chem.Soc.Japan., **34**, 1961, p. 883
52. KOSAKU KANIO, J.Chem.Soc.Japan, Ind.Chem.Sect., **66**, 1963, p. 246 (C.1966, 28-1018)
53. HIROSHI TAKIDA și KEN NORO, Chem. High Polymers (Japan), **20**, 1963, p. 712 (C.1965, 30-1102)
54. HIROSHI TAKIDA și KEN NORO, Chem.High Polymers (Japan), **21**, 1964, p. 467 (C.1965, 37-1064)
55. HIROSHI TAKIDA și KEN NORO, Chem.High Polymers (Japan), **21**, 1964, p. 109 (C.1965, 1-1025)
56. KEN NORO și HIROSHI TAKIDO, Brevet Japonia, 6818149 (C.A. **70**, 1969, 38316r)
57. VOGL, O., J.Polymer Sci., Part.A2, 1964, p. 4607 (C.1966, 2-1000)
58. MIYAKAWA, T. și YAMAMOTO, T.J., J.Chem.Soc.Japan.Ind.Chem.Sect., **67**, 1964, p. 359 (C.1966, 35-1093)
59. YAMAMOTO, N., Brevet Japonia, 7347593, (C.A. **80**, 1974, 27711w)
60. OKAMOTO MASSAMI și OSUGI JIRO, Nippon Kagaku Kaishi, **5**, 1975, p. 928 (C.A. **83**, 1975, 14779j)
61. TANAKA, A., J.Polym.Sci., B.**2**, 1964, p. 181
62. VOGL, O., Chem. and Ind., 1961, p. 748
63. KOMIYA TAKESHI, Brevet Japonia JP 62-156116, 1987 (C.A. **108**, 1988, 76132p)
64. OKITA SHIGERU, Brevet Japonia JP 62.285.909, 1987 (C.A. **108**, 1988, 132532h)
65. OKITA, SHIGERU, Brevet Japonia JP 62.263.215, 1987 (C.A. **108**, 1988, 187432f)
66. OKITA, SHIGERU, Brevet Japonia JP 62.267.312, 1987 (C.A. **109**, 1988, 23532H)
67. OKITA, SHIGERU, Brevet Japonia JP 62.267.311, 1987 (C.A. **109**, 1988, 38481q)
68. SULZBACHER, M., Mfg.Chemist Aerosol News, **36**, nr. 10, 1965, p. 75
69. HAGEMEYAR, H.J., HUDSON, G.V., JOHNSON, S.H. și EDWARDS, M.B., Am. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem. Preprints Symposion 1, nr.2 (Chemicals from Petrol), 1956, p. 63
70. GILBERT, I.H., SCALON, J.E. și RAILEY, D.L., J.Econ.Entomol., **63**, nr. 4, 1970, p. 1207
71. GERBERG, E.J., J.Econ.Entomol., **59**, nr. 4, 1966, p. 872
72. DAVIDSON, J.S., Brevet SUA, 3.352.651, 1967
73. BLANKENSHIP, W.M. și WORLEY, J.R., Brevet SUA, 3.122.443, 1964
74. METZ, E.A., Brevet SUA, 3.475.368, 1969
75. CHINE Ch.W., Brevet 2.102.795, 1971
76. SCHNEGELBERGER, H. și BELLINGER, H., Brevet SUA 3.574.848, 1971
77. NOESLER, H.G., SCHNEGELBERGER, H. și BELLINGER, H., Brevet Germania, 1.284.041, 1968
78. MAXWELL, D.A. și STUCKEY, B.N., Brevet SUA, 3.140.162, 1964
79. * * *, Eastman Kodak Co., Publication No.L-151 G, iulie 1991
80. BRAMER, P.T. și WHITLEY, W.R., Offic.Plastiques Caoutchouc **13**, nr. 136, 1966, p. 357
81. KRAMER, K.B. și GEORG, H., Brevet Germania, 146609, 1979
82. BECLER, A.D. și WHITLEY, M.R., Brevet SUA, 3.466.223, 1969
83. GABLER, R. și AGOURI, E., Brevet Germania, 1.190.177, 1965
84. VALENTINE, D.L. și FINNEY, D.C., Brevet Franța, 1.510.442, 1968
85. ZIMA, H. și TULACS, L., Eur.Pat.Appl. 29144, 1981
86. ZIMA, H. și TULACS, L., Fed.Regist. **32**, 6186-7, 1967

87. HAGEMEYER, H.J.Jr. și JOHNSON, J.M., Def.Publ.U.S.Pat.Off. 729.834, 1969 (C.A. **72**, 1970, 22303q)
88. BARNES, R.S., Lubrication Eug., **13**, 1957, p. 454
89. WILSON, E.W. și HUTCHINS, J.E., Brevet SUA, 3.194.791, 1965
90. THOMAS, Ph. și MEYER, J., Brevet Germania, 2.052.961, 1971
91. HUDAK, S.F., Brevet Germania, 1.915.800, 1969
92. WINDEMUTH, E. și BRAUN, G., Brevet Germania, 1.027394, 1958
93. BASU MAHUA, GHOSH SARMILA și PRADHAN SUNIL, Paintindia, **38**, nr. 2, 1988, p. 22
94. HAGEMEYER, H.J.Jr., Def.Publ.U.S.Pat.Off., 870 014, 1970 (C.A. **72**, 1970, 56261q)
95. VALENTINE, D.L. și FINNEY, D.C., Brevet Franța, 1.469.762, 1967
96. WIGINGTON, C.D., Annu.Techn.Conf.Proc. 23rd, 12 A-1-12 A-41, 1968 (C.A. **70**, 1969, 88.516b)
97. BLOUNT, W., Soc.Plast.Eng., Tech.Pap. **21**, 1975, p. 26 (C.A. **83**, 1975, 98324v)
98. SAINT-GOBAIN, Brevet Anglia, 1.367.977, 1974 (C.A. **83**, 1975, 116415g)
99. * * *, Federal Register, **30**, 1965, p.10985 (C.A. **63**, 1965, 15435a)
100. CROWLEY, J.D. și HOOD, J.D., Pitturi Vernici, **41**, 1965, p. 64
101. CONNEY, Ch.H și DRAPER, W.E., Brevet SUA, 3.312.652, 1967
102. * * *, Eastman Chemical Products Inc., CAS No. 25265-77-4 publication No.m-158 H, mai 1990
103. * * *, Eastman Kodak Co., Publication No.M-273 A, aprilie 1990
104. * * *, Eastman Kodak Co., Publication No.M-205 B, aprilie 1991
105. DAVIS, H.E. și HOYLE, V.A.Jr., Brevet SUA, 3.082.243, 1963
106. MORASZ, F., GYONGYOSI, P. și KAVASSY, M., Hung.Teljes HU 44279, 1988
107. * * *, Heiden Newport Chemical Corp., Brevet Anglia, 963508, 1964
108. MOTTEZ, P., Loisons sous Lens, Brevet Germania, 2.053.366, 1971
109. HAGEMEYER, H.J.Jr., PARK, V.K. și ROBINSON A.G., Brevet SUA, 3.318.835, 1967

Intrat în redacție : 4. IV. 1995

Anunț

ISSA AISS IVSS

În perioada 9-11 iunie 1997 va avea loc la Frankfurt pe Main, Germania, al 17-lea simpozion internațional

"Securitatea instalațiilor în industria chimică"

Lucrările și discuțiile vor fi traduse simultan în limbile germană, engleză și franceză.

Informații:

Secretariat of the ISSA Chemistry Section
c/o BG Chemie, Kurfürsten-Anlage 62, D-69115 Heidelberg, Germany
Phone: ++49-6221-523 498, Fax: ++49-6221-523 420

ELISABETA BÂLBÂIE
LILIANA OJOG
MARIA-STELUȚA TĂTARU
DOINA MARINACHE
SANDA MARIA DONCEA

Antioxidanți peroxidolitici

I. Sinteza complecșilor 2-mercaptobenztiazolului cu Co, Cd, Cu, Ni și a unor aducți aminici

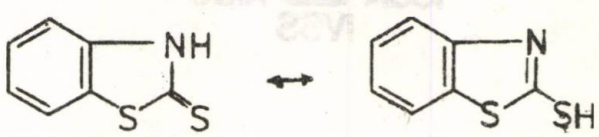
C.Z.: 66.094.382

Metal complexes of 2-mercaptobenzthiazole (MBT) with Co, Cu, Cd and Ni have been synthesized and characterized. Adducts of the cobalt, copper and cadmium complexes with several aliphatic amines have been obtained.
The I.R. spectra show that in all complexes the ligand is coordinated by the thiazole nitrogen and the exocyclic sulphur atom.
TGA shows that the metal complexes have god stability, being proper to be tested as antioxidants for polyolefines.

Procesul de degradare oxidativă a polimerilor decurge printr-un mecanism radicalic înlănțuit, produșii cei mai importanți fiind hidroperoxizii, deoarece reprezintă sursa de formare a radicalilor în sistem. Agenții, care pot descompune hidroperoxizii printr-un proces în care nu se formează radicali liberi (antioxidanți peroxidolitici) sau cei care pot împiedica descompunerea hidroperoxizilor prin absorbția radiațiilor UV sau prin dezactivarea ionilor metalici, previn reinițierea lanțului de reacții, fiind astfel clasificați în literatura de specialitate ca antioxidanți preventivi [1].

Cele două clase principale de substanțe, care prezintă proprietăți de antioxidanți peroxidolitici, sunt fosfiții care descompun stoichiometric peroxizii și un grup de compuși cu sulf care acționează prin descompunerea catalitică a hidroperoxizilor. Dintre compușii cu sulf menționați în literatura de specialitate [2,3] fac parte și complecșii 2-mercaptobenztiazolului cu diferite metale: Ni, Zn, Cu, Co, Fe.

2-Mercaptobenztiazolul (MBT, $C_7H_5NS_2$) prezintă două forme tautomere, respectiv forma tionică (I.a), specifică pentru compusul în stare solidă și forma tiolică (I.b), caracteristică pentru soluțiile compusului.



I. a I. b

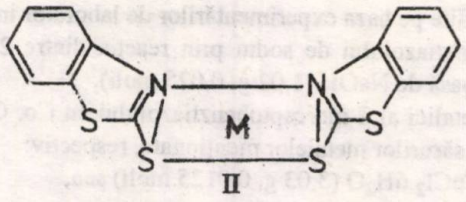
Cele două forme tautomere au fost puse în evidență prin spectroscopie IR [4].

Complecșii metalici ai 2-mercaptobenztiazolului sintetizați sunt de tipul $(C_7H_4NS_2)_2M$ pentru M: Ni, Pd, Pt, Zn, Cd sau $Ag(C_7H_4NS_2)$ și $Cu(C_7H_4NS_2)$. $(C_7H_4NS_2H)$ [5]. Au fost sintetizați și complecșii metalici ai 5-etoxi și 5-etil-2-mercaptobenztiazolului ($5\text{-}RC_7H_3NSH$; R = EtO sau R = Et) de tipul M $(5\text{-}RC_7H_3NS_2)_{2n}$ pentru M = Zn, Ni, R = Et, EtO sau M = Co și R = EtO [3].

Metodele descrise în literatură presupun reacția dintre 2-mercaptobenztiazol sau derivații acestuia și diferite săruri metalice, în mediu de solvent [2,3] sau în mediu apos în prezența unor agenți tensioactivi [7].

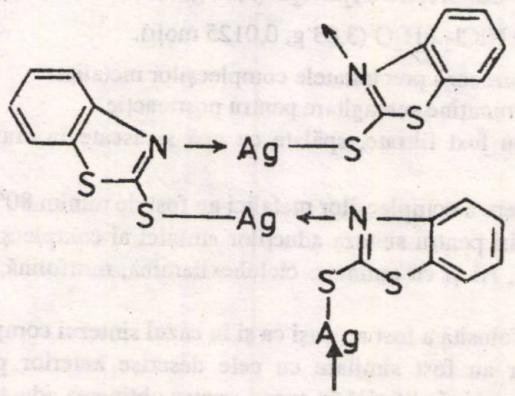
Rezultatele analizelor prin spectroscopie IR au pus în evidență faptul că în complecșii studiați ligandul este coordinat prin atomul de azot tiazolic și atomul de sulf exociclic, având o structură de tipul II:

Ing. ELISABETA BÂLBÂIE, ing. LILIANA OJOG, chim. MARIA-STELUȚA TĂTARU, ing. DOINA MARINACHE, ing. SANDA MARIA DONCEA, Institutul de Cercetări Chimice București



II

Structura compusului cu cupru nu a fost elucidată, iar în cazul complexului cu argint este propusă o structură polimerică de tipul:



În cazul complexului cu cadmiu este propusă o structură polimerică de tipul $Cd(C_7H_4NS_2)_m$ [7].

În general, structura complecşilor metalici ai 2-mercaptobenztiazolului este controversată, alţi autori propunând pe baza datelor obţinute prin spectroscopie IR şi Raman pentru compuşi de tipul ML_2 (M = Ni, Cd, Cu, Pb, Zn, Hg, HL = 2-mercaptobenztiazol) o coordinare a ligandului L^- monodentat prin intermediul atomilor de sulf [8].

Complecşii metalici ai 2-mercaptobenztiazolului pot forma aducţi cu diferiţi heterocicli cu azot. S-au obţinut aducţiile complexului de nichel şi cadmiu ale 2-mercaptobenztiazolului cu piridină, 3-picolină, 1,10-fenantrolină, 2,2'-bipiridil şi 8-hidroxichinolină.

Metodele de sinteză descrise constau în reacţia complexului metalic cu compusul heterociclic în mediu de solvent (alcool etilic) la temperatură, timpi îndelungaţi [5].

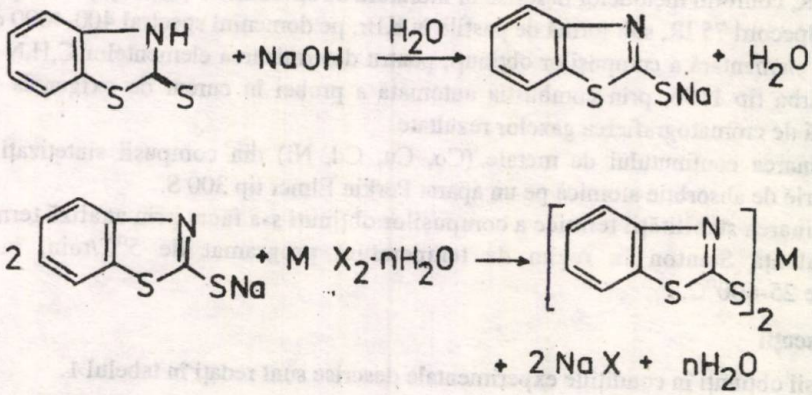
Scopul lucrărilor de laborator efectuate a fost obţinerea unor complecşi metalici ai 2-mercaptobenztiazolului şi a unor aducţi aminici ai acestora. Compuşii respectivi au fost sintetizaţi în vederea testării eficienţei ca stabilizatori în diferite amestecuri pe bază de poliolefine.

Partea experimentală

Pentru sinteza complecşilor metalici ai 2-mercaptobenztiazolului s-au folosit următoarele materii prime: 2-mercaptobenztiazol tehnic cu puritatea 96,5%, hidroxid de sodiu şi sărurile metalice clorură de nichel, clorură de cobalt, acetat de cadmiu, clorură de cupru cu puritatea de minim 98%.

Instalaţia folosită pentru experimentări a fost formată dintr-un balon de 250 ml cu trei gâturi, prevăzut cu agitator, termometru, pâlnie de picurare şi calotă electrică pentru încălzire.

Reacţiile care au loc sunt:



(1)

Condițiile de sinteză stabilite pe baza experimentărilor de laborator implică următoarele etape:

Prepararea 2-mercaptobenztiazolului de sodiu prin reacția dintre 2-mercaptobenztiazol (4,32 g, 0,025 moli) și 100 ml soluție apoasă de NaOH (1,02 g, 0,025 moli).

Formara complecșilor metalici ai 2-mercaptobenztiazolului cu Co, Cu, Cd sau Ni prin adăugarea treptată a unor soluții apoase ale sărurilor metalelor menționate, respectiv:

50 ml soluție $CoCl_2.6H_2O$ (3,03 g, 0,0125 moli) sau,

50 ml soluție $CuCL_2.2H_2O$ (2,17 g, 0,0125 moli) sau,

50 ml soluție $Cd(CH_3COO)_2.2H_2O$ (3,38 g, 0,0125 moli) sau,

50 ml soluție $NiCl_2.6H_2O$ (3,03 g, 0,0125 moli).

În vasul de reacție se formează precipitatele complecșilor metalici.

Masa de reacție se mai menține sub agitare pentru postreacție.

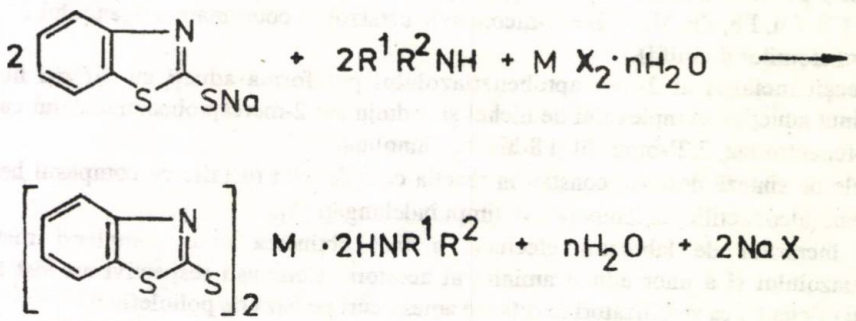
Produsele de reacție au fost filtrate, spălate cu apă și uscate în etuva cu recirculare de aer la temperatura de 105°C.

Randamentele de obținere a complecșilor metalici au fost de minim 80%.

S-au făcut experimentări pentru sinteza aducților aminici ai complecșilor metalici ai 2-mercaptobenztiazolului cu Co, Cu, Cd, Ni și cu aminele: ciclohexilamină, morfolină, diizopropilamină, conform reacției (2).

Instalația de laborator folosită a fost aceeași ca și în cazul sintezei complecșilor metalici. Condițiile experimentărilor de laborator au fost similare cu cele descrise anterior pentru sinteza complecșilor metalici, în plus adăugându-se amină alifatică în exces, pentru obținerea aducților.

Randamentele de obținere a aducților aminici au fost de 40-60%, în funcție de compus.



(2)

Meode de analiză

Puritatea 2-mercaptobenztiazolului a fost determinată prin titrare prin metoda iodometrică.

Puritatea aminelor a fost determinată prin analiză gaz-cromatografică prin metoda descrisă în literatura de specialitate [10].

2-Mercaptobenztiazolul solid, complecșii metalici și aducții aminici au fost analizați prin spectroscopie IR, conform metodelor descrise în literatura de specialitate [11-14], pe un spectrometru Karl Zeiss Jena tip Specord 75 IR, sub formă de pastilă în KBr, pe domeniul spectral 400-4000 cm^{-1}.

Analiza elementară a compușilor obținuți, pentru determinarea elementelor C,H,N s-a făcut pe un aparat Carlo Erba tip 1106, prin combustia automată a probei în curent de oxigen la temperatura de 1080°C, urmată de cromatografierea gazelor rezultate.

Determinarea conținutului de metale (Co, Cu, Cd, Ni) din compușii sintetizați s-a făcut prin spectrofotometrie de absorbție atomică pe un aparat Perkin Elmer tip 300 S.

Determinarea stabilității termice a compușilor obținuți s-a făcut prin analiză termogravimetrică pe o termobalanță Stanton în regim de temperatură programat de 5°C/min, în intervalul de temperatură de 25-600°C.

Rezultate și discuții

Compușii obținuți în condițiile experimentale descrise sunt redați în tabelul 1.

Tabelul 1

COMPLECȘII METALICI ȘI ADUCȚII AMINICI AI 2-MERCAPTOBENZTIAZOLULUI

Compus	Culoare	Determinat (calculat)			
		C, %	H, %	N, %	Metal, %
MBT_2Co	verde	47,53 (42,96)	2,16 (2,04	7,76 (7,16)	14,90 (15,08)
MBT_2Cu	portocaliu	41,61 (42,42)	2,33 (2,02)	8,5 (7,07)	16,10 (16,06)
MBT_2Cd	alb	38,66 (37,83)	1,75 (1,80)	6,36 (6,30)	25,12 (25,22)
MBT_2Ni	brun	42,38 (42,96)	3,03 (2,94)	6,96 (7,16)	14,98 (15,02)
MBT_2Co . 2CHA	albastru	55,67 (52,97)	9,95 (9,50)	6,47 (5,77)	9,89 (10,01)
MBT_2Co . 2MOR	verde închis	43,73 (46,62)	2,08 (4,60)	7,52 (9,91)	10,50 (10,44)
MBT_2Cd . 2CHA	crem	50,17 (48,59)	5,39 (5,29)	8,88 (8,72)	16,94 (17,44)
MBT_2Cu . 2CHA	portocaliu închis	52,08 (52,52)	3,36 (5,72)	8,65 (9,42)	10,32 (10,69)
MBT_2Cu . 2DIP	portocaliu roșcat	48,12 (52,17)	2,42 (6,35)	7,40 (9,36)	10,65 (10,62)

CHA = ciclohexilamină MOR = morfolină DIP = diizopropilamină

În spectrul IR al 2-mercaptobenztiazolului se evidențiază un grup de benzi în regiunea 3000-3100 cm^{-1}, dintre care maximul de absorbție de la 3100 cm^{-1} indică prezența vibrației de valență a grupei NH, ceea ce demonstrează existența formei tionice a compusului. Principalele benzi de absorbție, indicate în literatura de specialitate [4,11-14], se regăsesc în spectrul IR al 2-mercaptobenztiazolului analizat (fig. 1).

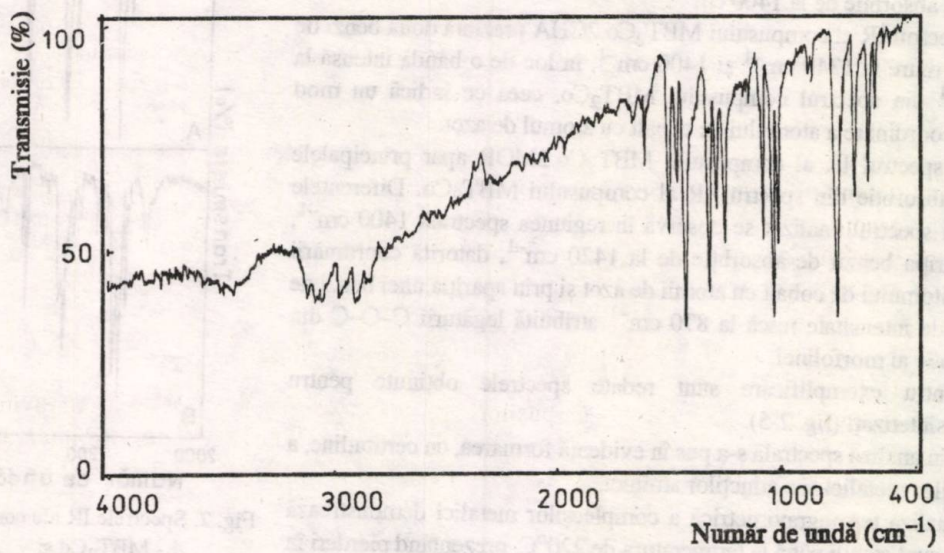


Fig. 1. Spectrul IR al compusului 2-MBT

Tabelul 2

BENZILE IR CARACTERISTICE ALE 2-MERCAPTOBENZTIAZOLULUI ȘI ALE COMPLECȘILOR METALICI

Compus	Benzi (intensitate)					
	υ (NH)	υ (C=N) + (CH)Ar	υ(N–C–S) + (CH)Ar	υ(MBT-M)	υ(C–S) + (N–C–S)	υ(C–S)
MBT	3100 (s)	1595 (m)	1495 (s)	–	1280 (m)	667 (s)
MBT_2Cd	–	1568 (w)	1460 (s)	1380 (vs)	1280 (w)	670 (vw)
MBT_2Cu	–	1560 (w)	1470 (s)	1400 (vs)	1280 (w)	670 (w)
MBT_2Co	–	1568 (vw)	1495 (vw)	1370 (vs)	1280 (vw)	670 (vw)
MBT_2Ni	–	1568 (w)	1460 (m)	1390 (vs)	1280 (w)	670 (vw)

vw = foarte slab, w = slab; m = mediu, s = intens, vs = foarte intens

Spectrele IR ale complecșilor metalici ai 2-mercaptobenztiazolului prezintă modificări semnificative în privința principalelor benzi de absorbție, față de spectrul IR al 2-mercaptobenztiazolului în regiunea spectrală 400-1800 cm^{-1}. Benzile caracteristice complecșilor metalici (υ MBT-M) se observă în zona 1300-1400 cm^{-1} fiind benzi cu intensitate foarte mare datorate coordinării azotului ciclic cu metalul. Benzile de tioamidă de la 667 cm^{-1} și 1280 cm^{-1} din spectrul IR al 2-mercaptobenztiazolului, scad în intensitate datorită coordinării prin atomul de sulf exociclic. Principalele benzi de absorbție din spectrele IR ale complecșilor metalici obținuți sunt redate în tabelul 2.

Spectrele IR ale aducților aminici diferă de spectrele IR ale complecșilor metalici prin apariția unor dublete cu maximele de absorbție și cu intensitățile modificate, în locul benzilor caracteristice coordinării atomilor de metal cu atomii de azot (υ MBT-M din regiunea 1400 cm^{-1}). Astfel, spectrul IR al compusului $MBT_2Cd.2CHA$ prezintă dubletul 1360 (vs) – 1410 (vs) cm^{-1} în locul benzii de la 1380 cm^{-1} din spectrul IR al compusului MBT_2Cd.

Spectrele IR ale compușilor $MBT_2Cu.2CHA$ și $MBT_2Cu.2DIP$ prezintă modificări ale poziției și intensităților benzilor din regiunea spectrală 1400-1470 cm^{-1}, datorită modului diferit de coordinare a atomului de cupru cu atomii de azot, remarcându-se creșterea în intensitate a benzii de absorbție de la 1400 cm^{-1}.

Spectrul IR al compusului $MBT_2Co.2CHA$ prezintă două benzi de intensitate mare la 1340 cm^{-1} și 1400 cm^{-1}, în loc de o bandă intensă la 1370 cm^{-1} din spectrul compusului MBT_2Co, ceea ce indică un mod diferit de coordinare a atomului de cobalt cu atomul de azot.

În spectrul IR al compusului $MBT_2Co.2MOR$ apar principalele benzi de absorbție din spectrul IR al compusului MBT_2Co. Diferențele sesizate în spectrul analizat se observă în regiunea spectrală 1400 cm^{-1}, prin dispariția benzii de absorbție de la 1420 cm^{-1}, datorită coordinării diferite a atomului de cobalt cu atomii de azot și prin apariția unei benzi de absorbție de intensitate mică la 870 cm^{-1} atribuită legăturii C–O–C din ciclul alifatic al morfolinei.

Pentru exemplificare sunt redate spectrele obținute pentru compușii sintetizați (fig. 2-5).

Prin analiză spectrală s-a pus în evidență formarea, cu certitudine, a complecșilor metalici și a aducților aminici.

Analiza termogravimetrică a complecșilor metalici demonstrează că aceștia sunt stabili până la temperatura de 220°C, prezentând pierderi în greutate de maxim 5%; astfel, complecșii metalici pot fi utilizați în amestecuri pe bază de polipropilenă.

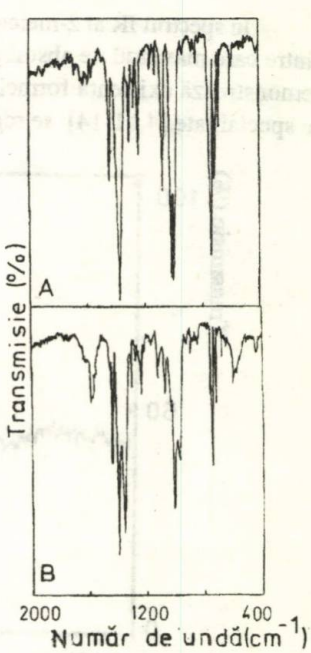


Fig. 2. Spectrele IR ale compușilor
A - MBT_2Cd și
B - $MBT_2Cd.2CHA$

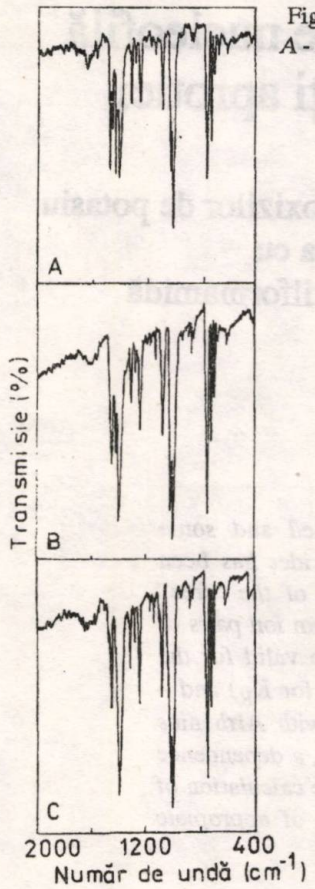


Fig. 3. Spectrele IR ale compușilor
A - MBT_2Cu; *B* - MBT_2Cu . 2CHA;
C - MBT_2Cu . 2DIP

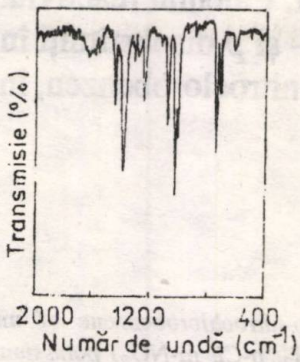


Fig. 4. Spectrul IR ale compusului MBT_2Ni

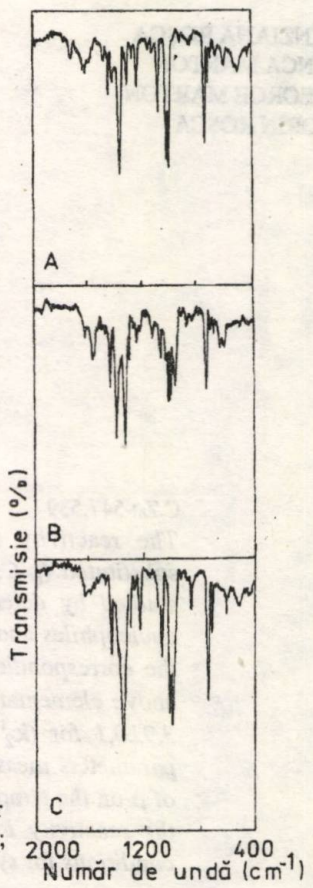


Fig. 5. Spectrele IR ale compușilor
A - MBT_2Co; *B* - MBT_2Co . 2CHA;
C - MBT_2Co . 2MOR

Concluzii

Prin studiul realizat s-au stabilit experimental condițiile de sinteză pentru complecșii 2-mercaptobenztiazolului cu Co, Cu, Cd, Ni și pentru obținerea unor aducți aminici ai acestora cu ciclohexilamină, morfolină și diizopropilamină. Metodele de sinteză elaborate necesită instalații simple, fără amenajări deosebite, etapele proceselor desfășurându-se la temperaturi moderate și la presiune atmosferică. Randamentele de obținere a complecșilor metalici sunt de minim 80%, iar ale aducților aminici sunt de aproximativ 50%.

Complecșii metalici ai 2-mercaptobenztiazolului sintetizați sunt stabili termic până la temperatura de 220°C, astfel încât există posibilitatea introducerii acestora în compoziții pe bază de poliolefine pentru testarea eficienței ca antioxidanți.

Bibliografie

1. SCOTT, G., Atmospheric Oxidation and Antioxidants, Elsevier, 1985
2. MALAIKA, S.Al., Polym.Degr.Stab., **34**, 1991, p. 1
3. POSPISIL, J., Polym.Stab., **34**, 1991, p. 85
4. FLETT, M.St.C., J.Chem.Soc., 347, 1953
5. BANERJI, S. și BYRNE, R.E., Trans.Met.Chem., **9**, 1984, p. 139
6. Mc CLEVERTY, J.A. și SPENCER, N., Trans.Met.Chem., **9**, 1984, p. 139
7. HURSTHOUSE, B.M. și KHAN, O., Polyhedron, **9**, nr. 4, 1990, p. 541
8. MEL'NIKOVA, N.V., Zh.Neorg.Khim., **33**, nr. 12, 1988, p. 3094
9. * * *, Brevet Ungaria 17.035, 1978
10. * * *, Applied Science Catalog 23 -G.C., Milton, Roy Company, Laboratory Group, 1981
11. BELLAMY, L.J., The Infrared Spectra of Complex Molecules, Ed. John Wiley and Sons Inc. N.Y., 1956
12. RAO, C.N.R. și WELDON MATEW, Molecular Spectroscopy, Modern Research, Ed.Academic Press, N.Y., 1972
13. RAO, C.N., Chemical Applications of Infrared Spectroscopy, Ed. Academic Press, N.Y., 1963
14. * * *, Desk Book of Infrared Spectra, The Coblentz Society, Ed. Clara D.Craver, 1977

Intrat în redacție : 5. IX. 1995

SÎNZIANA ROȘCA
ANCA MARTON
GEORGE MARTON
SORIN ROȘCA

Reacții de substituție nucleofilă aromatică în solvenți aprotici dipolari

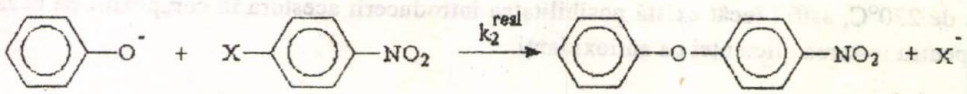
III. Calculul reactivității fenoxizilor de potasiu *m*- și *p*-disubstituiți în reacția cu *p*-nitroclorobenzen, în dimetilformamidă

C.Z.: 547.539

The reactivity towards p-nitrochlorobenzene of unsubstituted and some substituted (p-CH_3, m-CH_3, p-Cl, m-NO_2) potassium phenoxides has been studied by determining second order rate constants (k_2^{real}) of the "free" nucleophiles and equilibrium constants K_R for dissociation from ion pairs of the corresponding phenoxides. The $\rho\sigma^-$ type correlations are valid for the above elementary processes, the ρ values being +1,03±0,02 (for K_R) and −3,9±0,1 for $(k_2^{real})_R$. By combining the Hammett relation with Arrhenius parameters measured for two different substituted phenoxides, a dependence of ρ on the temperature has been derived. These data allow the calculation of the reactivity in the studied reaction and permit evaluation of appropiate conditions for syntheses.

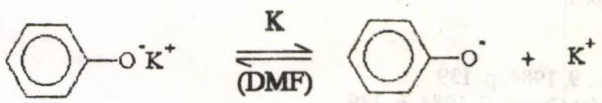
În lucrarea anterioară [1] s-a arătat că în reacția *p*-nitrohalogenobenzenilor cu fenoxid de potasiu, în DMF, este posibil să se deducă din măsurători cinetice constanta de ordinul doi reală (k_2^{real}) a reacției elementare a ionului fenoxid "liber" (disociat din perechi de ioni) cu halogenoderivatul aromatic (1). Din aceleași măsurători se deduce și constanta K a echilibrului de disociere din perechi de ioni (2) a fenoxidului de potasiu [1].

Aceste două valori fundamentale permit un calcul al variației conversiei în timp pentru reacția (1), la o temperatură dată.



(1)

X ≡ F, Cl, Br, I

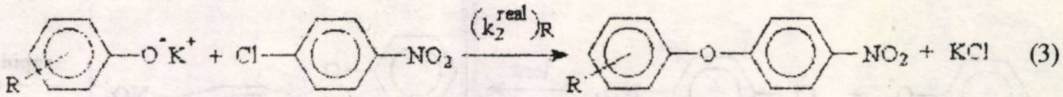


(2)

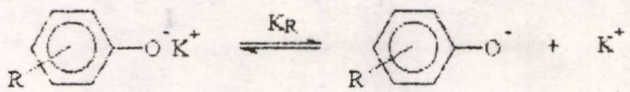
În conformitate cu un obiectiv stabilit la începutul acestei serii de lucrări [2], în această notă se prezintă modalitatea de a calcula reactivitatea (conversia în funcție de timp) pentru reacția unor fenoxizi de potasiu *meta*- și *para*- substituiți, cu *p*-nitroclorobenzen (3).

Această reacție permite sinteza a numeroși compuși cu utilizări variate [2].

Ing. SÎNZIANA ROȘCA, ing. ANCA MARTON, ing. GEORGE MARTON și prof.dr.ing. SORIN ROȘCA, Universitatea Politehnica București, Facultatea de Chimie Industrială



(3)



(4)

După cum se observă din schema reprezentată de ecuațiile (3)-(4) unele opțiuni, privind sinteza, au fost deja stabilite pe baza rezultatelor anterioare:

- drept substrat halogenat a fost ales *p*-nitroclorobenzenul, deoarece vitezele relative stabilite în seria derivaților halogenați (F, Br, Cl, I) au arătat că accesibilitatea și costul mai redus al derivatului clorurat prevalează asupra unei reactivități numai cu puțin inferioare față de compușii corespunzători cu fluor și brom, mult mai scumpi [1];

- drept fenoxid alcalin a fost ales fenoxidul de potasiu, reactivitatea mai mare a acestuia față de fenoxidul de sodiu [2] depășind ușorul dezavantaj de cost.

Rămâne, așadar, de rezolvat problema determinării valorilor $(k_2^{real})_R$ și K_R pentru reacția fenoxizilor *meta*- și *para*- substituiți, cu *p*-nitroclorobenzen.

Partea experimentală

Materiale

p-Nitroclorobenzenul și dimetilformamida au fost utilizate după purificare și verificare a purității, conform celor descrise anterior [1,2].

m-Crezol (p.t. 8-10°C, p.f. 203°C), *p*-crezol (p.t. 32-34°C, p.f. 202°C), *p*-clorofenol (p.t. 43-45°C, p.f. 220°C), *m*-nitrofenol (p.t. 96-98°C, p.f. 194°C/70 mm Hg) au fost substanțe comerciale distilate sub presiune redusă în curent de gaz inert, înainte de utilizare.

Fenoxizi de potasiu (proveniți din fenol, *m*-crezol, *p*-crezol, *p*-clorofenol, *m*-nitrofenol) au fost obținuți după metoda descrisă de Kornblum și Lurie [3]. Controlul titrimetric al conținutului de R-C_6H_4-OK în compușii obținuți a fost în toate cazurile peste 99,2%.

Măsurători cinetice

Măsurătorile cinetice au fost efectuate până la conversii de 10-15% (viteze "inițiale", [1]).

Conversiile au fost determinate prin dozarea acidimetrică (a fenoxizilor de potasiu) și potențiometrică (a ionului de clorură format). Rezultatele au fost concordante în limitele unei erori de ±2%.

În paralel au fost efectuate și reacții la conversii ridicate (în scop preparativ), iar produșii așteptați au fost identificați, în toate cazurile, prin compararea cu etaloane autentice.

Pentru determinarea parametrilor de activare Arrhenius ai reacțiilor *p*-nitroclorobenzenului cu fenoxid de potasiu și, respectiv, *m*-nitrofenoxid de potasiu, măsurătorile cinetice au fost efectuate la 25°, 31°, 36,5° și 40,2°C, termostatarea fiind menținută constantă în limitele a ±0,03°C.

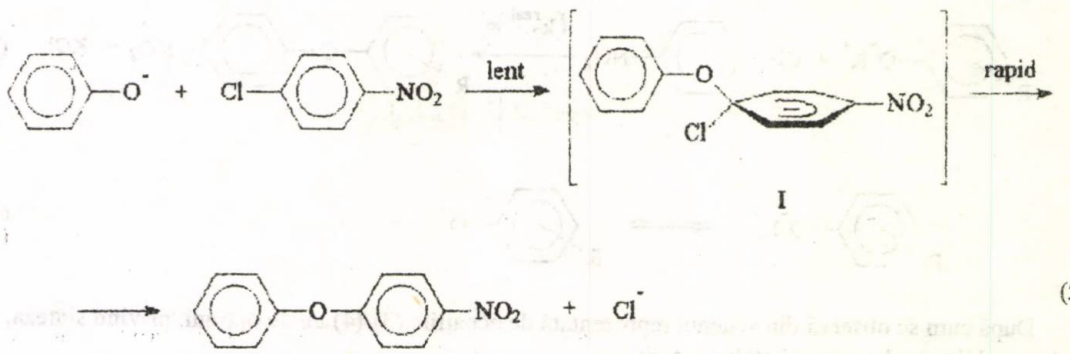
Măsurători conductometrice

Pentru deducerea valorilor K_R ale echilibrelor de disociere din perechi de ioni, în DMF, pentru fenoxizii studiați a fost utilizată și metoda conductometrică, conform celor arătate anterior [2]. Valorile astfel obținute au fost în concordanță cu cele deduse din măsurători cinetice (efectuate conform procedurii descrise [1]) în limitele unor diferențe de maximum ±4%.

Rezultate și discuții

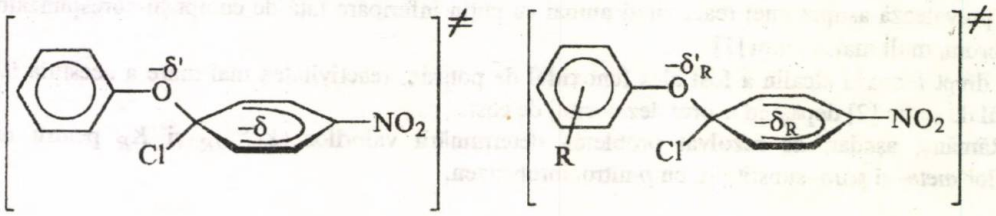
a. Valori ρ-Hammett pentru disocierea din perechi de ioni a fenoxidului de potasiu și reacția ionului fenoxid cu p-nitroclorobenzen

După cum s-a arătat [1], mecanismul reacției *p*-nitroclorobenzenului cu ionul fenoxid este reprezentat de ecuația (5).



(5)

Structura stării de tranziție (ST) în etapa determinantă de viteză, în care este în curs de formare legătura C–O, implică o difuzare a sarcinii negative de la atomul de oxigen.



ST (ST)R

Introducerea unor substituenți *R* în nucleul fenoxidului alcalin trebuie să aibă o influență importantă asupra noii stări de tranziție $(ST)_R$, influență a cărei măsură cantitativă este dată de valoarea ρ din relația de tip Hammett [4], (6):

$$\log \frac{(k_2^{real})_R}{(k_2^{real})_H} = \rho\sigma^- \qquad (6)$$

în care indicii H și R se referă la fenoxidul nesubstituit și, respectiv, substituit cu grupe R în pozițiile *meta* sau *para*.

Pentru determinarea valorilor $(k_2^{real})_R$ a fost necesară cunoașterea constantelor de disociere din perechi de ioni, conform echilibrului (4), pentru fenoxizii substituiți (K_R). Aceste valori au fost determinate din măsurători conductometrice și cinetice în modul descris anterior [1], rezultatele fiind prezentate în tabelul 1. Datele din acest tabel arată că disocierea fenoxizilor de potasiu substituiți se încadrează, de asemenea, într-o relație de tip ρ'σ⁻ (7):

$$\log\left(\frac{K_R}{K_H}\right) = \rho'\sigma^- \qquad (7)$$

Cu valorile σ⁻ din literatură [5,6] și rezultatele din tabelul 1 se deduce mărimea ρ' = +1,03 ± 0,02. Aceasta pune în evidență faptul că gradul de disociere este afectat, așa cum era de așteptat, de prezența unui substituent în nucleul aromatic: substituenții respingători de electroni micșorează disocierea și, dimpotrivă, cei atrăgători de electroni favorizează disocierea, în acord cu prevederile relației Denison-Ramsey [7].

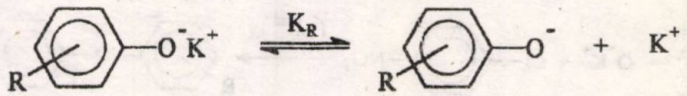
Cunoscând valorile K_R, a fost posibilă determinarea constantelor de ordinul doi $(k_2^{real})_R$ pentru reacția unei serii de fenoxizi substituiți, cu *p*-nitroclorobenzen (tabelul 2). Din aceste rezultate experimentale și cu valorile σ⁻ din literatură*, s-a determinat constanta ρ, din relația (6) pentru care s-a găsit valoarea –3,9 ± 0,1.

---

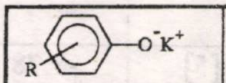
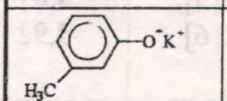
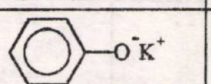
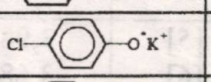
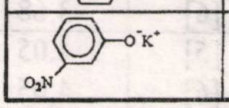
* În reacția (3) corelarea reactivității cu valorile σ⁻ pentru substituenții din nucleul fenolic apare pe deplin rațională în termenii mecanismului (5) și a fost recomandată și în reacția fenoxizilor substituiți cu 1-cloro-2,4-dinitrobenzen [8,9]. În literatură sunt descrise și corelări cu parametrii de substituent perfecționați de tip Yukawa-Tsuno [10]. Pentru fenoxizi, parametrul de substituent de acest tip are expresia σ+0,94 (σ⁻–σ) și conduce la valori foarte apropiate de valorile σ⁻, acestea din urmă rămânând satisfăcătoare pentru scopul prezentei lucrări.

Tabelul 1

CONSTANTE ALE ECHILIBRULUI



DMF ; 25°

	$K_R \cdot 10^3$ mol·l^{-1}	σ⁻	Lit.	ρ‘
	8,6	- 0,17 -0,129	[5] [6]	1,05 1,39
	11	-0,07 -0,069	[5] [6]	1,04 1,05
	13	0,00	--	--
	22	+0,22 +0,238	[5] [6]	1,04 0,96
	67	+0,71 +0,71	[5] [6]	1,01 1,01

Valoare medie ρ‘ = 1,03±0,2

Valoarea negativă mare a constantei ρ nu lasă nici un dubiu asupra faptului că în starea de tranziție a etapei determinante de viteză are loc o difuzare puternică a sarcinii negative la atomul de oxigen al fenoxidului și implicit că legătura C–O este în mare măsură formată. Starea de tranziție are o structură mult apropiată de cea a intermediarului instabil I. Cazul cel mai apropiat existent în literatură, privind valoarea ρ pentru o reacție a *p*-nitroclorobenzenului cu fenoxizi substituiți, este cel raportat de Bartoli, Ciminale și Todesco [11]. Pentru reacția *p*-nitroclorobenzenului cu fenoxizi de sodiu, în DMSO, la 25°C, a fost găsită, pe baza unor constante de viteză experimentale (necorectate pentru gradul de disociere), valoarea ρ= -3,19.

Valoarea dedusă de noi, în afara faptului că se referă la DMF ca solvent și la fenoxid de potasiu ca reactiv, are avantajul de a se raporta la o reacție elementară clar pusă în evidență (reacția cu ionul fenoxid "liber") și permite calculul vitezelor de reacție pentru orice concentrație inițială de fenoxid de potasiu.*

b. Posibilități de aplicare a reacției la sinteza derivaților substituiți de difenileter

Cunoașterea cineticii, mecanismului și reactivității *p*-nitrohalogenobenzenilor cu fenoxizi alcalini în DMF are, în conformitate cu obiectivul stabilit la început, o valoare de model. Este probabil ca și alte reacții de același tip, cu agenți nucleofili anionici, formați prin disociere incompletă din perechi de ioni să prezinte probleme de cinetică, mecanism și reactivitate asemănătoare.

În acest paragraf vrem să punem în evidență utilitatea directă a rezultatelor dobândite pentru perfecționarea procedurilor de sinteză a derivaților de difenileter.

O primă concluzie în acest sens a fost deja semnalată: în DMF, reactivitatea este atât de mult mărită, încât o reacție de tipul (3) poate fi realizată în scop preparativ, în condiții extrem de blânde, la temperatura camerei, conversiile fiind practic complete într-un timp de ordinul zecilor de minute. O astfel de procedură este mult mai simplă și mai rapidă decât cele folosite în prezent [2].

Această concluzie poate fi extinsă pentru întreaga serie a fenoxizilor având substituenți respingători de electroni (după cum rezultă pentru câteva exemple din tabelul 2). De fapt, pe baza valorii ρ determinate se poate evalua cu o bună precizie reactivitatea fenoxizilor variat substituiți în pozițiile *meta* și *para*.**

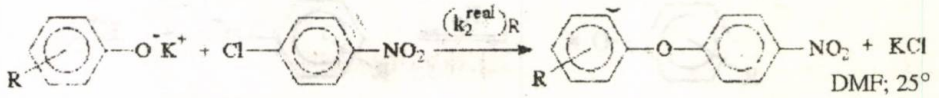
---

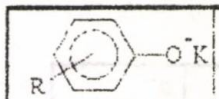
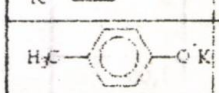
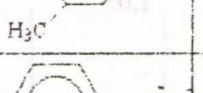
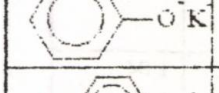
* Această tratare mai exactă din punct de vedere al proceselor elementare face ca, în ciuda numărului restrâns de substituenți examinați, valorile experimentale ρ și ρ' să fie obținute cu o bună precizie.

** Singurul factor care influențează procesul și care nu a fost deocamdată înglobat în calculul reactivității privește efectul salin special datorat formării, în cursul reacției, a clorurii de potasiu. Determinări de constante de disociere din perechi de ioni pentru K^+Cl^- în DMF sunt în curs de efectuare pentru a realiza corecțiile necesare.

Tabelul 2

CONSTANTE DE ORDINUL DOI REALE $(k_2^{real})_R$ ÎN REACȚIA :



	$(k_2^{real})_R \cdot 10^3$ l·mol^{-1}s^{-1}	σ⁻	Lit.	ρ
	33	-0,17 -0,129	[5] [6]	-3,78 -4,97
	14	-0,07 -0,069	[5] [6]	3,87 3,92
	7,5	0,00	--	--
	1,0	+0,22 +0,238	[5] [6]	3,98 3,68
	0,01	+0,71 +0,710	[5] [6]	4,05 4.05

Valoarea medie ρ = -3,9 ± 0,1

Utilitatea procedurii este însă limitată: de exemplu, aplicarea ei pentru evaluarea reactivității *p*-nitrofenoxidului de potasiu (pentru care $\sigma^- = 1,27$) duce la concluzia că reacția trebuie să decurgă de circa 10^5 ori mai încet decât în cazul fenoxidului nesubstituit.

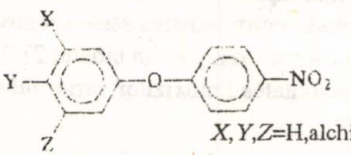
Evident, în această situație reacția nu mai poate fi condusă, practic, la temperatura de 25°C. Pentru a putea prevedea reactivitatea la diferite temperaturi și, în consecință, a preciza condițiile de sinteză pentru acești fenoxizi nereactivi, trebuie cunoscuți parametrii de activare pentru fenoxidul nesubstituit și variația lui ρ cu temperatura. Modul de variație a lui ρ cu temperatura se poate deduce ușor din combinarea relației Hammett (6) cu relația Arrhenius (8):

$$k = Ae^{-\Delta E/RT} \tag{8}$$

Fără a intra aici în detaliile unui calcul simplu, vom arăta numai că pentru a deduce variația lui ρ cu temperatura este necesar să se cunoască parametrii A și ΔE pentru reacțiile a minimum doi fenoxizi diferiți. Aceste valori au fost determinate pentru fenoxid de potasiu și pentru *m*-nitrofenoxid de potasiu (din măsurători la temperaturi diferite) și sunt prezentate în tabelul 3. Din aceste valori se deduce variația lui ρ cu temperatura, redată de expresia (9).

$$\rho_T = 5 - \frac{2680}{T} \tag{9}$$

Cu expresia (9) și valorile din tabelul 3 se pot deduce condițiile de lucru pentru diferiți fenoxizi, ducând la difenileteri de tipul ilustrat în formula (10).



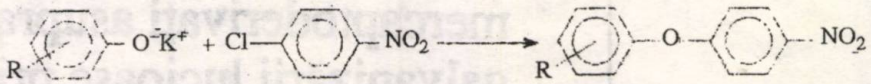
(10)

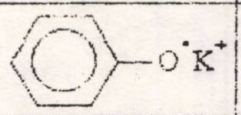
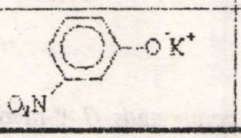
X,Y,Z=H,alchil,halogen,OR,NHAc,COOR,NO_2 etc.

De exemplu, pentru *p*-nitrofenoxidul de potasiu discutat mai sus, se poate calcula că la 100°C constanta de ordinul doi este $k_2^{real} = 7.10^{-3}$ l.mol^{-1}s^{-1} și deci reacția poate fi efectuată preparativ într-un timp relativ scurt (1-2 h). În prezent sunt în curs măsurători cinetice care să aducă dovezi experimentale privind validitatea calculelor de reactivitate prezentate în această lucrare.

Tabelul 3

PARAMETRII ARRHENIUS PENTRU REACȚIA :



Fenoxid	log A	ΔE (kcal/mol)
	7,6	12,0
	12,6	24,2

Concluzii

A fost studiată reactivitatea față de *p*-nitroclorobenzen a fenoxizilor de potasiu nesubstituiți și substituiți cu *m*-metil, *p*-metil, *p*-cloro, *m*-nitro.

- Din măsurători cinetice pentru viteze "inițiale" la diferite concentrații de fenoxizi de potasiu au fost deduse valorile constantelor echilibrelor de disociere din perechi de ioni și constantele de ordinul doi reale ale vitezelor de reacție ale anionilor "liberi" ai diferiților fenoxizi cu *p*-nitroclorobenzen, în DMF, la 25°C.

- Valorile constantelor de echilibru de disociere din perechi de ioni ale fenoxizilor de potasiu K_R se încadrează într-o relație $\rho'\sigma^-$ cu valoarea $\rho' = +1,03\pm0,02$, iar constantele de viteză de ordinul doi reale $(k_2^{real})_R$ se încadrează într-o relatie de același tip, cu valoarea $\rho = -3,9\pm0,1$.

- Din măsurători cinetice la mai multe valori ale temperaturii pentru doi fenoxizi diferit substituiți s-a dedus variația constantei ρ cu temperatura.

- Pe baza datelor de mai sus se pot calcula reactivitățile față de *p*-nitroclorobenzen ale fenoxizilor *meta*- și *para*- substituiți. Pe această bază se pot preconiza condițiile de sinteză pentru difenileteri variat substituiți.

Bibliografie

1. ROȘCA, S., MARTON, A. și ROȘCA, S., Rev.Chim. (București), **48**, nr. 1, 1997, p. 9
2. ROȘCA, S., MARTON, A. și ROȘCA, S., Rev.Chim. (București), **47**, nr. 12, 1996, p. 1127
3. KORNBLUM, N. și LURIE, A.P., J.Amer.Chem.Soc., **85**, 1963, p. 1141
4. HAMMETT, L.P., Physical Organic Chemistry, Ed. a II-a, McGraw Hill, New York, 1970, cap. 11
5. JAFFE, H.H., Chem.Rev., **53**, 1953, p. 191
6. GORDON, A.J. și FORD, R.A., The Chemist's Companion, John Wiley, New York, 1972, p. 152
7. DENISON, J.T. și RAMSAY, J.S., J.Amer.Chem.Soc., **77**, 1955, p. 2615
8. LEAHY, G.D., LIVERIS, M., MILLER, J. și PARKER, A.J., Austral.J.Chem., **9**, 1956, p. 382
9. KNOWLES, J.R., NORMAN, R.O. și PROSSER, J.H., Proc.Chem.Soc., 1961, p. 341
10. YUKAWA, Y., TSUNO, Y. și SAVADA, M., Bull.Chem.Soc. Japan, **89**, 1966, p. 2274
11. BARTOLI, G., CIMINALE, F. și TODESCO, P.E., J.Org.Chem., **40**, 1975, p. 872

Intrat în redacție : 26.04.1996

CECILIA VASS

Studiul influenței unor mercaptoderivați asupra galvanizării lucioase prin utilizarea celulei Hull

C.Z.: 547.42:669.587

The effect of some mercaptoorganic compounds (L-β-mercaptoalanine, 2-mercaptobenzoxazole, 2-mercaptobenzimidazole, 2-mercaptobenzothiazole and mercaptothiazole) as additives upon the bright electroplating process has been studied.

The data regarding the brightness of the electrodeposited copper layers have been obtained by means of Hull cell measurements.

The information was correlated to the results of cathodic polarization and profilometric measurements and scanning electron microscopy.

The influence of the organic additives on the brightness and levelling of the metallic electrodeposits was evidenced.

Procesul de galvanizare lucioasă a cuprului din soluții acide de sulfat de cupru cu adaos de substanțe organice de tip mercaptani este obiectul a numeroase lucrări cu caracter aplicativ [1-5]. În paralel, atenția a fost îndreptată și spre studiile privind ordonarea cristalelor de cupru, precum și prelucrarea statistică a aspectului suprafeței electrodepuse [6,7]. Se remarcă, de asemenea, lucrări care folosesc tehnica microscopiei electronice cu baleiaj în studiul structurii acoperirilor electrodepuse [8,9] și care stabilesc unele condiții mai avantajoase din punct de vedere energetic, în ceea ce privește utilizarea celulei Hull [10,11].

În lucrarea de față s-a urmărit influența unor mercaptoderivați (L-β-mercaptoalanina, MA; 2-mercaptobenzoxazol, MBO; 2-mercaptobenzimidazol, MBI; 2-mercaptobenztiazol, MBT și mercaptotiazol, MT) asupra luciului și nivelării straturilor electrodepuse de cupru, în scopul selectării agenților de luciu potriviți pentru galvanizare.

Partea experimentală

S-a utilizat o celulă Hull cu capacitatea de 250 ml, cu anozi confecționați din plăci de cupru de puritate 99,99% și catozi din alamă. Zona depunerilor metalice lucioase a fost stabilită pe o durată de 5 min la un curent total de 2 A.

În măsurătorile de polarizare catodică, efectuate în paralel, s-au utilizat soluții cu un conținut de 220 g/l $CuSO_4.5H_2O$ și 60 g/l H_2SO_4, la care s-a adăugat agentul organic în concentrație de 10^{-3} M.

Celula de lucru folosită a fost de tip clasic, cu trei electrozi, în care drept electrod de lucru s-a utilizat o bandă din cupru electrolitic, cu suprafața expusă soluției de 1 cm^2, ca electrod auxiliar, o bandă de platină, iar ca electrod de referință un electrod de calomel saturat.

Montajul potențiostatic folosit a fost asigurat cu un variator tip PV 3, un potențiostat PS-3 și un înregistrator X-Y Endim tip 620.02. Agitarea electrolitului s-a realizat cu un agitator magnetic, experiențele efectuându-se la temperatura camerei.

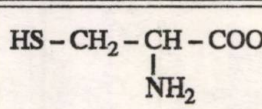
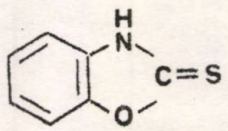
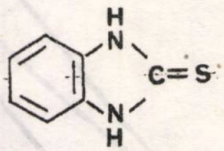
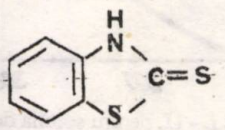
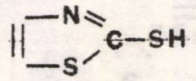
Dr.chim. CECILIA VASS, Academia Română, Institutul de Chimie Fizică "I.C.Murgulescu", București

Rezultate şi discuţii

Măsurătorile efectuate cu ajutorul celulei Hull au dus la evaluarea domeniului optim al densităţilor de curent necesare obţinerii unor depuneri lucioase de cupru. Mărimile obţinute în cazul utilizării mercaptoderivaţilor menţionaţi în calitate de agenţi de luciu sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

DOMENIUL DEPUNERILOR METALICE LUCIOASE
REZULTATE DIN MĂSURĂTORILE CU CELULA HULL

Nr.	Adaos	Formula structurală	I_c, A/dm^2
1.	L-β-mercaptoalanina		2,7 - 7,04
2.	2-mercaptobenzoxazol-MBO		2,5 - 7,6
3.	2-mercaptobenzimidazol-MBI		2,1 - 7,8
4.	2-mercaptobenztiazol-MBT		2,04 - 7,8
5.	Mercaptotiazol-MT		2,4 - 7,6

Examinarea valorilor densităţilor de curent menţionate în tabelul 1 duce la concluzia că adaosul în baia de cuprare a 10^{-3}M din MBT şi MBI conferă luciu stratului electrodepus de cupru pentru valori mai scăzute ale curentului aplicat, în comparaţie cu celelalte adaosuri. Această situaţie este de preferat sub aspectul unui consum mai redus de energie. Pentru valori ale densităţilor de curent mai mici decât limitele inferioare ale intervalelor indicate în tabelul 1 s-au obţinut depuneri semilucioase sau mate. Aceste valori pot prezenta interes în situaţiile în care nu se impune un anumit luciu al acoperirilor de cupru, rolul acestora fiind doar de protecţie a unei suprafeţe sau ca intermediar în vederea altor acoperiri.

Suprafeţele catozilor utilizaţi în celula Hull, acoperite cu cupru, au fost ulterior studiate cu ajutorul tehnicii microscopiei electronice de baleiaj.

În cazul absenţei oricărui adaos organic suprafaţa electrodepusă de cupru, pe un suport şlefuit iniţial până la luciu oglindă, este mată şi rugoasă. Pe măsura adăugării de MA, MBO, MT, MBI şi MBT,

striațiunile și rugozitatea scad vizibil în cazul utilizării MT, iar depunerile sunt destul de lucioase în prezența MBI și MBT. În același timp se constată și o îmbunătățire a gradului de nivelare a acoperirilor.

Măsurătorile de polarizare catodică au avut în vedere stabilirea unui domeniu al densităților de curent inferioare curentului limită, curent pentru care s-ar fi obținut depuneri mate și rugoase.

În figura 1 sunt prezentate curbele de polarizare catodică pentru domeniul de potențiale 0-700 mV, obținute în soluția de bază, fără adaos (curba *1*) și în soluție cu adaos de MT (curba *2*) și MBT (curba *3*) în prezența agitării.

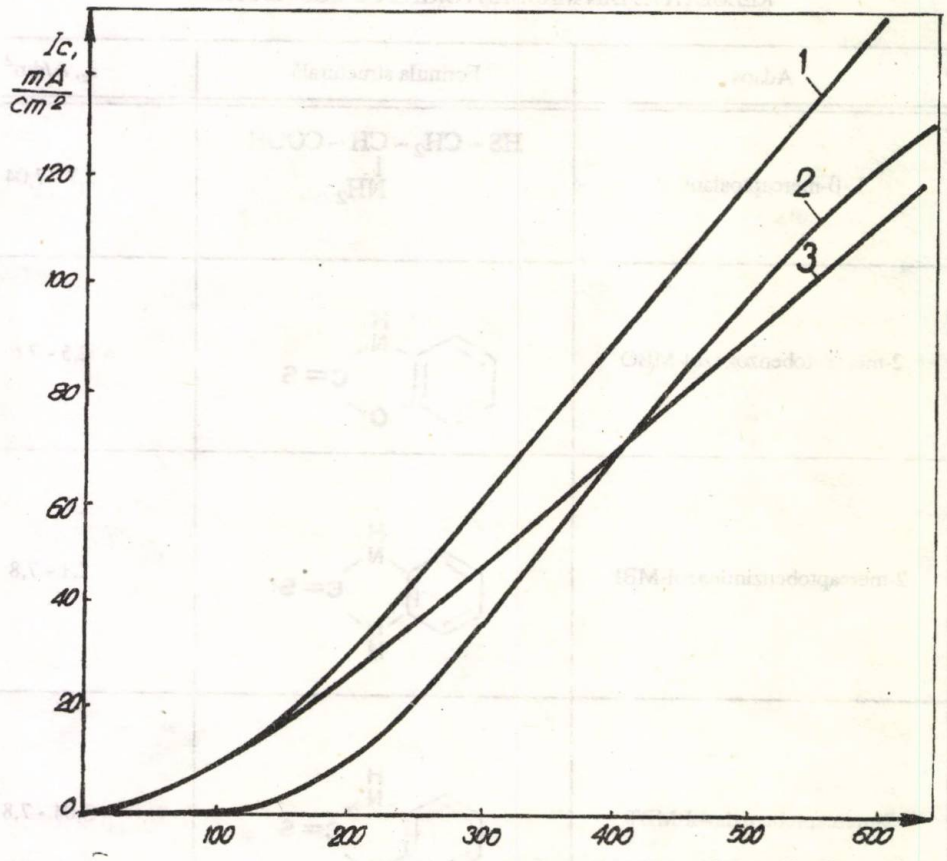


Fig. 1. Curbe de polarizare i_c - U_c pentru soluția de $CuSO_4.5H_2O$ 220 + H_2SO_4 60 g/l, cu agitare: *1* - fără adaos; *2* - cu 2-mercaptotiazol 10^{-3}M; *3* - cu 2-mercaptobenztiazol 10^{-3}M

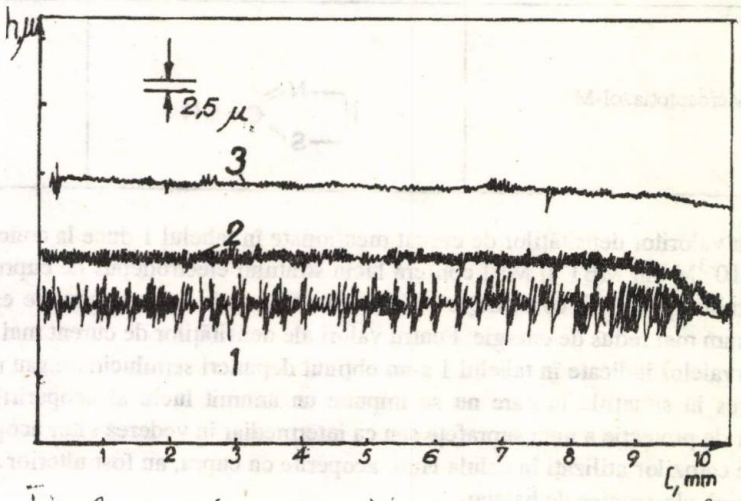


Fig. 2. Profilul catozilor : *1* - fără adaos; *2* - cu 2-mercaptobenztiazol 10^{-3}M; *1* și *2* din soluția de $CuSO_4.5H_2O$ + H_2SO_4 60 g/l, cu agitare, $i = 3$ A/dm^2; *3* - suprafața catodului din alamă, polizată mecanic

Se poate constata că în domeniul ales de potențial, în soluțiile agitate, curentul nu atinge valoarea limită, pe măsura creșterii potențialului, ceea ce denotă că viteza procesului este relativ ridicată. Ambele adaosuri provoacă o scădere a curentului, corespunzătoare aceloraşi valori ale potențialului aplicat, fapt ce indică o scădere a vitezei procesului respectiv, cu alte cuvinte o inhibare a acestuia. Scăderi ceva mai reduse ale densităților de curent, în același domeniu al potențialelor aplicate, au fost relevate și în cazul adaosului de MA, MBO și MBI la soluția de bază, evidențiind deci o oarecare micșorare a vitezei reacției de electrodepunere a cuprului din băi acide.

Măsurătorile profilometrice, exemplificate în figura 2, au evidențiat efectul adaosului de mercaptan asupra rugozității acoperirilor electrodepuse. Curba *1* prezintă profilul suprafeței catodului acoperit cu cupru din soluția de bază, fără adaos. Curba *2* indică același profil pentru cazul adaosului de MBT în concentrație de 10^{-3}M. Comparativ, s-a urmărit și profilul suprafeței catodului de alamă, înaintea acoperirii cu cupru, fără însă a fi șlefuit oglindă (curba *3*). Așa cum rezultă din exemplul prezentat, înălțimea maximă a inegalității profilului a fost de aproximativ 10 μ în absența adaosului și în jur de 2,5 μ în prezența MBT.

Concluzii

S-a studiat efectul unor mercaptoderivați, ca L-β-mercaptoalanina, 2-mercaptobenzoxazol, 2-mercaptobenzimidazol, 2-mercaptobenztiazol și mercaptotiazol asupra depunerii cuprului din soluții acide de sulfat de cupru.

Cu ajutorul măsurătorilor efectuate cu celula Hull s-a stabilit domeniul optim al densităților de curent necesare realizării unor acoperiri lucioase de cupru pentru fiecare adaos în parte.

În prezența adaosului de mercaptani, măsurătorile de polarizare au indicat o scădere a vitezei procesului de depunere a cuprului, iar cele profilometrice au pus în evidență un efect de nivelare a suprafeței acoperirilor respective.

În prezența MBI și MBT în soluțiile de galvanizare straturile electrodepuse de cupru prezintă un luciu mai pronunțat.

Bibliografie

1. DAHMS, W., Brevet SUA nr. 4419192, 1983
2. RAO, S.T. și TRAGER, L., Brevet SUA, nr.4551212, 1985
3. BERBIERI, S.C. și MAYER, L.J., Brevet SUA, , nr. 4555315, 1985
4. OKINAKA, Y., SMITH, C.G. și SMITH, L.E., Brevet SUA, nr. 4469564, 1984
5. BERBIERI, S.C., Brevet Anglia, nr.2097020A, 1982
6. KOVARSKII, N.Ya., ARZHANOVA, T.A., GRITSYNA, I.I., CHERNOV, B.B. și MTOKHIN, A.V., Elektrokhimiya, **23**, nr. 9, 1987, p. 1168
7. KOVARSKII, N.Ya. și ARZHANOVA, T.A., Elektrokhimiya, **23**, nr. 9, 1987, p. 1173
8. CRUGLIKOV, S.S., YARLIKOV, M.M., MOROZOV, V.A. și VELESEVICH, L.M., Zashchita Metal., **221**, nr.2, 1986, p. 221
9. CHOMAKOVA, M. și VITKOVA, S., 37-th International Society of Electrochemistry Meeting, Vilnius, 23-30 august, 1986, p. 63
10. BONDOT, B., HOWRY, G. și LAMBERT, A., Brevet SUA, nr.4430173, 1984
11. VASS, C. și KOVÁCS, G., 33-th IUPAC Congress, Budapesta, 17-22 august, 1991, p. 124

Intrat în redacție : 20. III. 1996

RODICA PODE
AUREL IOVI
GEORGETA BURTICĂ

Studii asupra procesului de obținere a azotatului de amoniu de calitate superioară

C.Z.: 661.525

The paper presents the studies performed regarding the process of ammonium nitrate preparation with zinc- or manganese microelements, by introducing in the melt, before granulation, the indigenous natural zeolite, having zinc - or manganese - content.

The zeolite inclusion in the ammonium nitrate does not modify the chemical and phase composition of the ammonium nitrate, improves the thermal stability, as well as the quality of the fertilizer thus obtained.

Azotatul de amoniu este foarte hidroscopic, se aglomerează și în anumite condiții se poate descompune [1].

În contact cu aerul umed, azotatul de amoniu absoarbe apa, formând la suprafața cristalelor soluții saturate. Procesul de umezire depinde de umiditatea relativă a aerului și de presiunea de echilibru a vaporilor de apă deasupra soluțiilor saturate de azotat de amoniu, căreia îi corespunde o anumită umiditate relativă de echilibru a aerului - punctul higroscopic. Viteza de absorbție a umidității de către azotatul de amoniu poate fi micșorată prin granulare sau prin acoperirea granulelor cu substanțe hidrofobe sau hidrofile.

Capacitatea de aglomerare a azotatului de amoniu se poate reduce prin granularea produsului, micșorarea conținutului de umiditate (0,1%), răcirea la temperaturi sub 32°C înainte de ambalare și depozitare, prin prelucrare cu anumite substanțe adăugate în topitură sau la suprafața granulelor.

Eficacitatea azotatului de amoniu ca îngrășământ se mărește dacă conține și unele microelemente necesare dezvoltării plantelor [2].

În procesele de epurare avansată a apelor reziduale industriale cu conținut de ioni metalici (Zn^{2+}, Mn^{2+}), cu zeolit natural indigen [3-6], rezultă zeolit cu conținut bine definit din aceste metale. Acest produs poate fi utilizat atât pentru îmbunătățirea calității azotatului de amoniu, cât și pentru asigurarea unui conținut în microelementele corespunzătoare.

Utilizarea zeolitului epuizat cu conținut de Zn^{2+} sau Mn^{2+} pentru obținerea azotatului de amoniu de calitate superioară asigură în același timp valorificarea acestuia, cât și o tehnologie de epurare avansată a apelor reziduale în circuit închis.

În prezenta lucrare se redau studiile privind îmbunătățirea proprietăților azotatului de amoniu prin introducerea în procesul tehnologic (în topitură, înainte de granulare), a zeolitului natural indigen, cu conținut de Zn^{2+} sau Mn^{2+} (microelemente).

Partea experimentală

Modul de lucru

O cantitate bine definită de azotat de amoniu a fost topită la o temperatură constantă (175°C), în care, sub continuă agitare, s-a introdus o cantitate anumită de zeolit uscat cu conținut de Zn^{2+} (aproximativ 13 mg Zn^{2+} / g zeolit) sau de Mn^{2+} (aproximativ 9 mg Mn^{2+} / g zeolit).

Ing. RODICA PODE, dr.ing. AUREL IOVI și dr.ing. GEORGETA BURTICĂ, Universitatea Tehnică Timișoara, Facultatea de Chimie Industrială

Dimensiunile particulelor de zeolit au fost sub 90 μm.

Topitura omogenă s-a solidificat prin răcire bruscă, la temperatura mediului ambiant.

Probele, după măcinare și sortare (fracțiunea 1-3 mm) s-au păstrat în flacoane închise.

Probele obținute s-au supus unui studiu complex (analiză chimică, analiză röentgenografică, analiză termică diferențială, evaluarea punctului higroscopic).

Analiza chimică privind conținutul în zinc și mangan s-a efectuat prin metode clasice (complexonometric).

Pentru analiza röentgenografică s-a utilizat un difractometru TUR M-61, cu radiație K_α Cu. Pentru analiza termogravimetrică s-a folosit un derivatograf Paulik-Paulik-Erdely.

Pentru evaluarea punctului higroscopic s-a folosit următorul mod de lucru [7]:

Probele se introduc în două exicatoare, în care, cu ajutorul unei soluții de acid sulfuric de o anumită concentrație, se asigură o umiditate relativă bine determinată (h_{a1} = 70%, respectiv h_{a2} = 81%), la o temperatură constantă (25±1°C).

Pentru determinarea punctului higroscopic s-a utilizat relația:

$$h = \frac{Q_2 h_{a1} - Q_1 h_{a2}}{Q_2 - Q_1} \quad (1)$$

unde:

Q_1 și Q_2 reprezintă valorile medii ale probelor paralele din cele două exicatoare, în g/100 cm^2.3h, determinate cu relația:

$$Q = \frac{a \cdot 180 \cdot 100}{\tau \cdot S} \quad (2)$$

h_{a1} și h_{a2} sunt umiditățile relative, %;

a - masa apei absorbită de probă, g;

τ - timpul de staționare a probei în exicatoare, min;

S - suprafața secțiunii probei, cm^2.

Rezultate și discuții

Compoziția chimică

Conținutul în zeolit cu zinc (Z - Zn) și zeolit cu mangan (Z - Mn), respectiv conținutul de Zn și Mn al probelor de azotat de amoniu, sunt redate în tabelele 1 și 2.

Tabelul 1

COMPOZIȚIA PROBELOR CU CONȚINUT DE ZINC

Numărul probei	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Z-Zn, %	0	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Zn^{2+}, %	0	0,027	0,041	0,054	0,068	0,082	0,095	0,109	0,123	0,136

Tabelul 2

COMPOZIȚIA PROBELOR CU CONȚINUT DE MANGAN

Numărul probei	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Z-Mn, %	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Mn^{2+}, %	0,018	0,028	0,037	0,047	0,056	0,065	0,075	0,084	0,094

Din aceste tabele rezultă că azotatul de amoniu prelucrat cu zeolit natural cu conținut de zinc are o concentrație a zincului cuprinsă între (2,7 - 13,6) 10^{-2}%, iar cel prelucrat cu zeolit cu mangan conține între (1,8 - 9,4) 10^{-2}% mangan. Aceste concentrații corespund necesarului de microelemente pentru culturi, în raport cu cantitatea de azotat de amoniu folosită ca îngrășământ (kg/ha).

Studii röentgenografice

Produsele obținute au fost supuse studiului röentgenografic. Difractogramele obținute (fig.1,2) sunt asemănătoare pentru toate probele de azotat de amoniu tratat cu zeolit cu zinc, respectiv cu zeolit cu mangan.

Ele pun în evidență două faze: azotatul de amoniu și zeolitul (clinoptilolitul). Din datele obținute rezultă că înglobarea zeolitului în topitura de azotat de amoniu constituie un proces fizic și nu determină modificarea structurii cristaline și chimice a azotatului de amoniu.

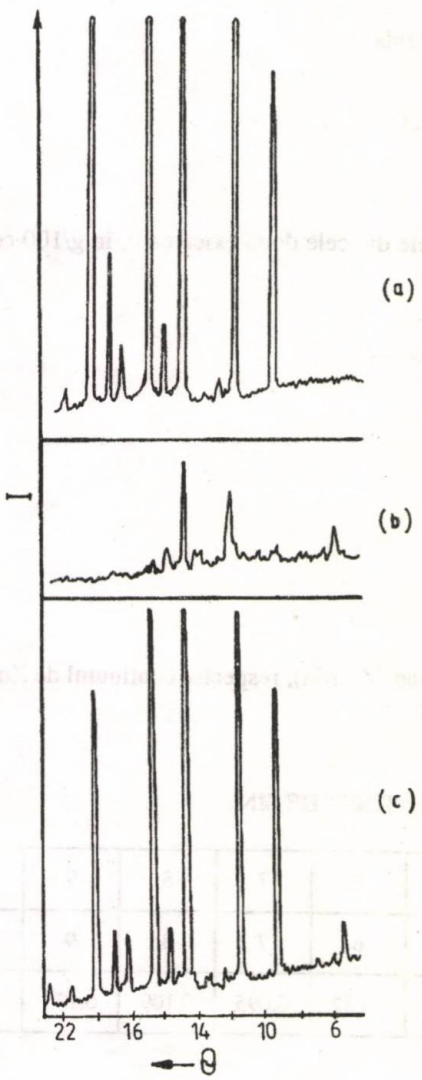


Fig. 1. Difractogramele pentru: azotat de amoniu (*a*); zeolit natural indigen (*b*); produs ce conține 10% Z - Zn (*c*)

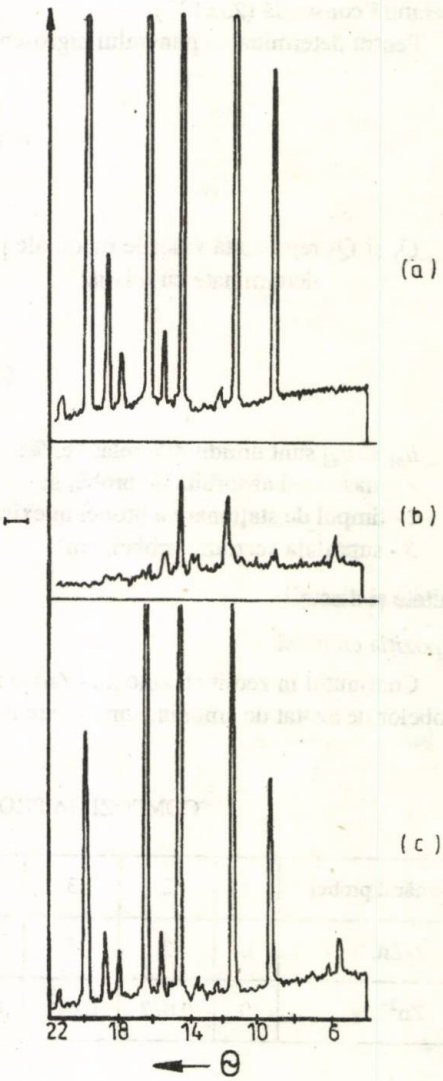


Fig. 2. Difractogramele pentru: azotat de amoniu (*a*); zeolit natural indigen (*b*); produs ce conține 10% Z - Mn (*c*)

Studii termogravimetrice

Produsele obținute au fost supuse unui studiu termogravimetric - termodiferențial. Datele obținute sunt prezentate în figurile 3 și 4, respectiv tabelul 3.

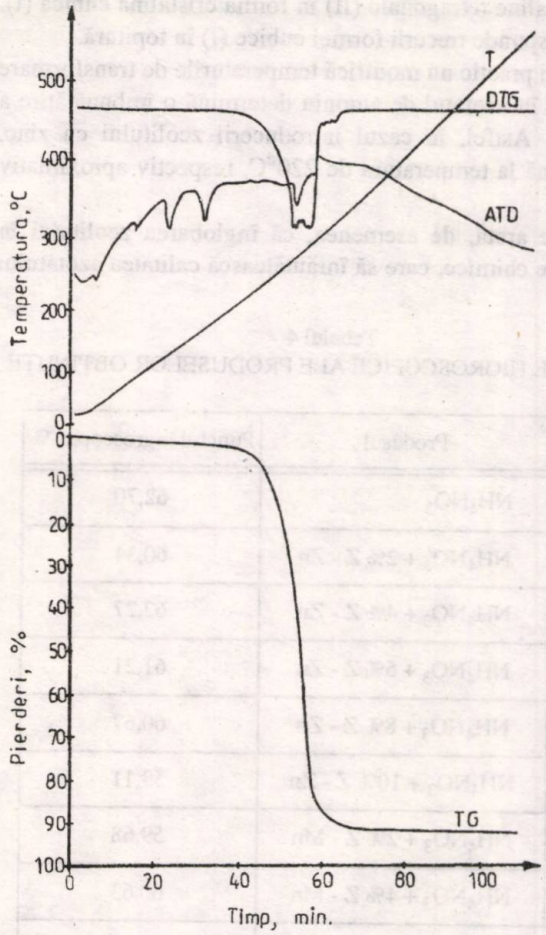


Fig. 3. Termograma azotatului de amoniu cu conținut de 10 % Z - Zn

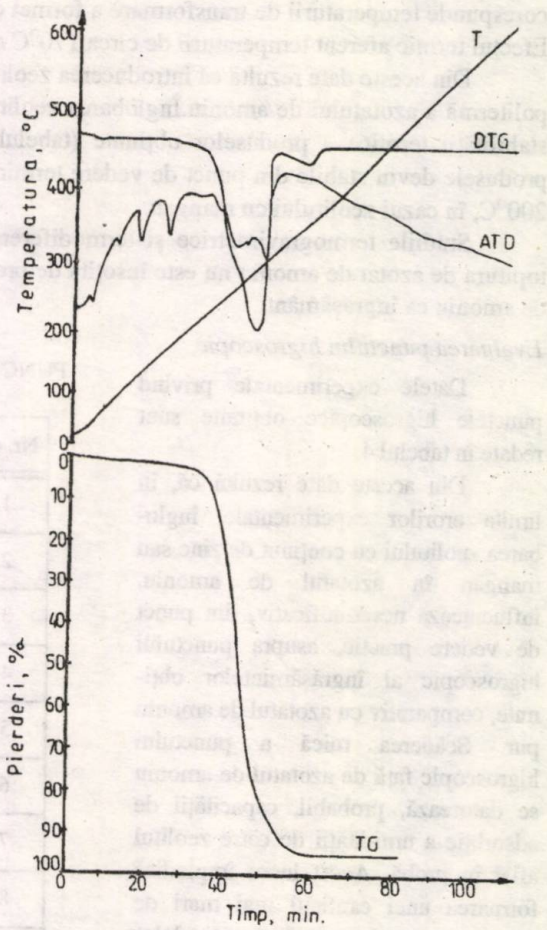


Fig. 4. Termograma azotatului de amoniu cu conținut de 6 % Z - Mn

Tabelul 3

TEMPERATURA DE TRANSFORMARE A FORMELOR POLIMORFE ALE AZOTATULUI DE AMONIU

Nr. crt.	Produsul	Temperatura, °C				
		IV → III	III → II	II → I	I → topitură	început de desc.
1.	NH_4NO_3	40	85	125	169	190
2.	NH_4NO_3 + 2% Z - Zn	39	90	130	170	220
3.	NH_4NO_3 + 6% Z - Zn	40	92	130	170	220
4.	NH_4NO_3 + 10% Z - Zn	40	90	130	170	220
5.	NH_4NO_3 + 2% Z - Mn	38	90	132	173	200
6.	NH_4NO_3 + 6% Z - Mn	39	90	130	172	200
7.	NH_4NO_3 + 10% Z - Mn	40	90	130	170	200

Observație: Formele cristaline ale azotatului de amoniu [1]: I - cubică; II - tetragonală; III - rombică; IV - rombică piramidală

Curbele termogravimetrice și termodiferențiale sunt similare pentru toate produsele (fig. 3,4).

Efectul termic (tabelul 3), ce apare la temperatura de aproximativ 40°C, corespunde transformării formei cristaline (IV) rombică bipiramidală a azotatului de amoniu, în forma cristalină rombică (III). Efectul termic corespunzător temperaturii de aproximativ 90°C corespunde transformării formei cristaline rombice (III) în forma cristalină tetragonală (II). Efectul termic corespunzător temperaturii de circa 130°C

corespunde temperaturii de transformare a formei cristaline tetragonale (II) în forma cristalină cubică (I). Efectul termic aferent temperaturii de circa 170°C corespunde trecerii formei cubice (I) în topitură.

Din aceste date rezultă că introducerea zeolitului practic nu modifică temperaturile de transformare politermă a azotatului de amoniu.Înglobarea zeolitului în azotatul de amoniu determină o îmbunătățire a stabilității termice a produselor obținute (tabelul 3). Astfel, în cazul introducerii zeolitului cu zinc, produsele devin stabile din punct de vedere termic până la temperatura de 220°C, respectiv aproximativ 200°C, în cazul zeolitului cu mangan.

Studiile termogravimetrice și termodiferențiale arată, de asemenea, că înglobarea zeolitului în topitura de azotat de amoniu nu este însoțită de procese chimice, care să înrăutățească calitatea azotatului de amoniu ca îngrășământ.

Evaluarea punctului higroscopic

Datele experimentale privind punctele higroscopice obținute sunt redate în tabelul 4.

Din aceste date rezultă că, în limita erorilor experimentale, înglobarea zeolitului cu conținut de zinc sau mangan în azotatul de amoniu, influențează nesemnificativ, din punct de vedere practic, asupra punctului higroscopic al îngrășămintelor obținute, comparativ cu azotatul de amoniu pur. Scăderea mică a punctului higroscopic față de azotatul de amoniu se datorează, probabil, capacității de adsorbție a umidității de către zeolitul aflat în probă. Acest lucru împiedică formarea unei cantități mai mari de soluție saturată la suprafața particulelor de azotat de amoniu, ceea ce determină o micșorare a higroscopicității, respectiv a capacității de aglomerare a produselor obținute și, ca atare, se obțin produse de calitate mai bună.

Tabelul 4

PUNCTELE HIGROSCOPICE ALE PRODUSELOR OBȚINUTE

Nr. crt.	Produsul	Punctul higroscopic, %
1.	NH_4NO_3	62,70
2.	NH_4NO_3 + 2% Z - Zn	60,34
3.	NH_4NO_3 + 4% Z - Zn	62,27
4.	NH_4NO_3 + 6% Z - Zn	61,21
5.	NH_4NO_3 + 8% Z - Zn	60,67
6.	NH_4NO_3 + 10% Z - Zn	59,11
7.	NH_4NO_3 + 2% Z - Mn	59,68
8.	NH_4NO_3 + 4% Z - Mn	60,63
9.	NH_4NO_3 + 6% Z - Mn	61,38
10.	NH_4NO_3 + 8% Z - Mn	61,39
11.	NH_4NO_3 + 10% Z - Mn	59,95

Concluzii

Cercetările efectuate arată că se poate obține azotat de amoniu cu microelementul mangan sau zinc, prin introducerea zeolitului cu zinc sau mangan în topitura de azotat de amoniu, înainte de granulare.

Înglobarea zeolitului în azotatul de amoniu determină o îmbunătățire a stabilității termice a îngrășămintelor obținute și, corespunzător, o îmbunătățire a calității acestora, comparativ cu azotatul de amoniu.

Zeolitul cu zinc sau mangan rezultat în urma epurării apelor reziduale poate fi utilizat la obținerea îngrășământului azotat de amoniu cu microelementul zinc sau mangan.

Bibliografie

1. IOVI, A, Tehnologia îngrășamintelor minerale, Ed.Didactică și Pedagogică, București, 1977
2. IOVI, A., Îngrășăminte cu microelemente, Lit.I.P.Timișoara, 1982
3. BURTICĂ, G., PODE, R., GOLICI, N. și IOVI, C., Chem.Bull.Techn.Univ. (Timișoara), **36**, nr.50, 1991, p. 173
4. PODE, R., BURTICĂ, G. și IOVI, A, Rev.Chim. (București), **44**, nr. 11, 1993, p. 978
5. PODE, R., BURTICĂ, G., IOVI, A., PODE, V. și RADU, F., Bull.Univ.Timișcara, Seria Chimie, nr. 3, 1993
6. PODE, R., BURTICĂ, G., IOVI, A., PODE, V. și MIHALACHE, T., Rev.Chim. (București) , **46**, nr. 6, 1995, p. 530
7. POZIN, M.E., Rukovodstvo k prakticeskim zaniatiiam po tehnologhii neorganiceskih veršestv, Himia, Leningrad, 1980, p. 84

Intrat în redacție : 20. X. 1993

RADU Z. TUDOSE
MARIA GAVRILESCU

Hidrodinamica sistemelor trifazice în coloane cu barbotare

C.Z.: 66.023

This paper is a synthesis of the literature information regarding the main hydrodynamic parameters characterizing the triphasic columns, i.e. gas-liquid-solid, with gaseous phase bubbling. The influence the solid and liquid phase properties have upon the critical surface gas rate, in the complete suspension of the solid phase, in the axial distribution of the solid concentration and in the gaseous phase hydrodynamic behaviour, is presented. The solid phase complete - and incomplete - suspension area distribution is also studied, from the sedimentation - dispersion model point of view.

Reactoarele tip coloană, trifazice, cu barbotarea fazei gazoase sunt utilizate pe scară largă în industria chimică, petrochimică și biochimică pentru procese în care sunt puse în contact gaze, lichide și solide. Dintre acestea, cele mai frecvente sunt [1-9]: conversia cărbunilor (reacția Fischer-Tropsch, lichefierea directă a cărbunilor), procesele de fermentație (obținerea proteinelor, a biomasei, a unor produse chimice - antibiotice, vitamine, aminoacizi, stimulatori de creștere, solvenți etc.), tratarea apelor reziduale (tratamentul biologic aerob, oxidarea cu aer umed), desulfurarea cărbunilor și a fracțiunilor petroliere, regenerarea schimbătorilor de ioni, hidrogenarea catalitică, oxidarea etc.

Acest mod de contactare este recomandat pentru procesele care necesită un control atent al temperaturii, îndeosebi pentru cele puternic exoterme. În plus, aceste contactoare sunt simple din punct de vedere constructiv și ușor de exploatat, oferind și o mare flexibilitate funcțională.

Tipuri constructive

În coloanele trifazice cu barbotare se pun în contact o fază lichidă, continuă, cu o fază gazoasă și o fază solidă, ambele dispersate în faza continuă [10].

În funcție de starea fazei solide, coloanele cu barbotare trifazice pot fi:

- cu strat fix solid;
- cu solidul în stare de suspensie (fig. 1).

Acestea din urmă sunt mai frecvent utilizate datorită unor avantaje ce derivă din mobilitatea particulelor solide, reducerea riscului de blocare, pierderi de presiune mici, transfer de căldură intens [11].

În toate tipurile de coloane trifazice cu particule în suspensie, faza gazoasă se deplasează sub formă de bule dispersate, iar energia necesară pentru dispersarea gazului, suspendarea particulelor solide, amestecarea fazei lichide, menținerea unei circulații intense a fazei lichide etc. este furnizată de gazul barbotat la baza coloanei. Faza solidă este suspendată datorită curgerii ascensionale a gazului care induce și circulația lichidului. Faza gazoasă este introdusă în coloană cu o viteză mai mare decât viteza critică de suspendare completă a particulelor solide [6,12]. Distribuția acestora pe înălțimea coloanei este neuniformă și poate fi evaluată cu ajutorul unor modele hidrodinamice [13].

Straturile de particule cu dimensiuni mai mari de 1 mm sunt mai greu de adus în stare de suspensie numai prin intermediul curgerii continue a gazului. În această situație, se utilizează coloanele trifazice în care atât lichidul, cât și gazul se deplasează continuu prin coloană, realizând o distribuție relativ uniformă a particulelor solide pe înălțimea aparatului [6].

Prof.dr.doc.ing. RADU Z. TUDOSE, Universitatea Tehnică "Gh.Asachi", Iași; ing. MARIA GAVRILESCU, Centrul de Cercetări Antibiotice, Iași

Moduri de funcționare

Coloanele trifazice cu barbotare pot funcționa discontinuu, semicontinuu sau continuu în raport cu faza lichidă și solidă. În operarea semicontinuă faza gazoasă curge în mod continuu prin sistem, în timp ce faza lichidă și solidă există în coloană, fără intrări și ieșiri (fig.1a). În operarea continuă gazul este barbotat la baza coloanei și curge în sens ascendent, în timp ce lichidul curge în echicurent sau contracurent cu faza gazoasă. Operarea în echicurent sau contracurent se alege în funcție de densitățile lichidului și solidului. Curgerea în contracurent se utilizează de obicei în cazul în care densitatea particulelor solide este mai mică decât densitatea lichidului (fig.1b). Un alt mod de funcționare continuă include intrarea și ieșirea fazei solide din sistem, folosit atunci când este necesară regenerarea acesteia (catalizatori, schimbători de ioni etc.)

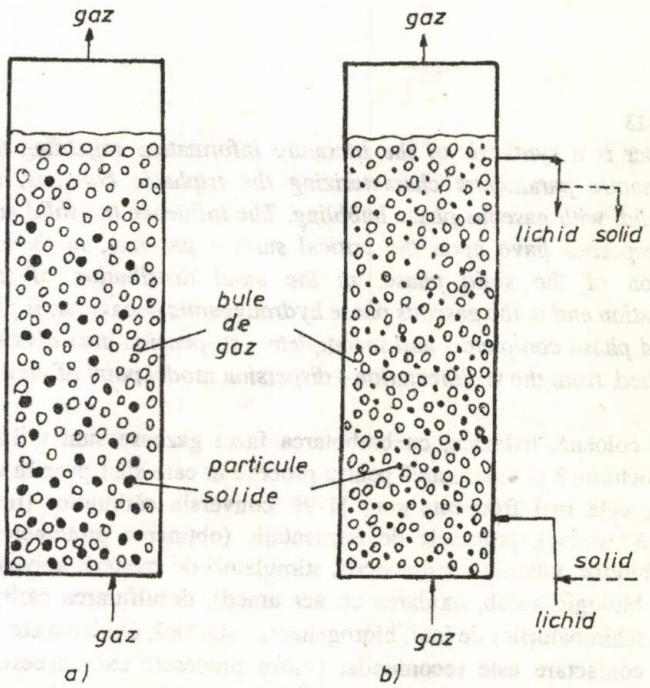


Fig. 1. Schema coloanelor trifazice cu barbotare:
a - coloană trifazică cu funcționare semicontinuă;
b - coloană trifazică cu funcționare continuă

Probleme generale ale hidrodinamicii în coloanele trifazice cu barbotare

Modelarea, proiectarea și transpunerea la scară a coloanelor trifazice cu barbotare implică în mod necesar cunoașterea unor caracteristici hidrodinamice, determinante în transferul de proprietate. Prin urmare, studiile realizate în acest domeniu abordează parametrii hidrodinamici esențiali, cum ar fi: viteza minimă a gazului pentru suspendarea particulelor solide [14,15], distribuția concentrației particulelor solide în suspensie [12,13,16-18], raportul volumetric al fazelor [6,7,17-20], distribuția dimensiunii bulelor de gaz [19,20]. De asemenea, în literatură au fost realizate sinteze excelente ale unor lucrări care pun într-o relație biunivocă comportarea hidrodinamică cu modelarea, transpunerea la scară și proiectarea coloanelor cu barbotare trifazică [6,7,21-24].

Cu toate acestea, o evaluare completă a efectelor fazei solide asupra transferului de impuls, căldură și masă nu a fost încă realizată datorită complexității interacțiunii fazelor, determinată de proprietățile fizico-chimice ale acestora. De asemenea, la introducerea gazului într-un strat de solid imersat într-un lichid se poate produce expandarea sau contracția stratului, în funcție de diametrul particulelor solide, comportarea locală a acestora, interacțiunea lor cu bulele de gaz etc. [6,25-27].

Pentru a explica fenomenele hidrodinamice din coloanele trifazice cu barbotare au fost propuse modele semiteoretice și empirice: unele dintre acestea consideră curgerea cu dispersie axială a fazei gazoase și lichide și modelul de sedimentare-difuzie pentru faza solidă; altele consideră amestecarea perfectă a fazei gazoase și lichide și modelul suspendării complete a fazei solide, fără a lua în considerare difuzia în interiorul particulei [10, 28,29].

Viteza superficială critică a gazului pentru suspendarea fazei solide

Pentru suspendarea completă a fazei solide în coloanele trifazice cu barbotare, indiferent de distribuția dimensiunilor particulelor solide, gazul trebuie introdus printr-un distribuitor adecvat, cu viteze mai mari decât o valoare critică. Viteza superficială a gazului, la care particulele solide nu rămân la baza coloanei mai mult de 1-2 s, constituie viteza superficială critică de suspendare sau fluidizare a gazului, v_{SGc}. Pentru $v_{SG} > v_{SGc}$, toate particulele solide se află în stare de suspensie. Valoarea v_{SGc} poate fi determinată urmărind variația fracției de gaz, $\varepsilon_G{}^T$ în funcție de v_{SG} [7]. Viteza critică a gazului pentru suspendarea particulelor solide crește odată cu mărirea vitezei de sedimentare a particulelor solide și cu creșterea conținutului de fază solidă [7,30].

Dacă particulele solide au dimensiuni mai mari ($d_p > 1$ mm), suspendarea este mai dificil de realizat numai cu ajutorul gazului, fiind necesară și curgerea continuă a fazei lichide [6,26]. Modul de curgere a fazei lichide la baza coloanei poate decide valoarea vitezei superficiale minime a gazului pentru suspendarea particulelor solide, în sensul că poate duce la micșorarea acesteia [30].

În coloanele trifazice cu barbotare, îndeosebi în lichide vâscoase, acționează simultan doi factori:

- efectul de favorizare a coalescenței, în urma creșterii viscozității datorită prezenței fazei solide;
- efectul de dezintegrare a bulelor datorită acțiunii particulelor solide.

Primul efect tinde să producă contracția stratului de solid, în timp ce al doilea tinde să expandeze stratul [6]. În general, se acceptă ipoteza că straturile de particule cu $d_p \leq 3$ mm se contractă puternic la introducerea gazului, iar gradul de contracție crește cu creșterea viscozității lichidului și a vitezei gazului [6,26] (fig.2). În general, se consideră că straturile de particule cu viteza minimă de fluidizare mai mică de 0,0128 m/s se contractă, în timp ce straturile cu viteza de fluidizare mai mare decât valoarea de mai sus expandează la introducerea gazului [6].

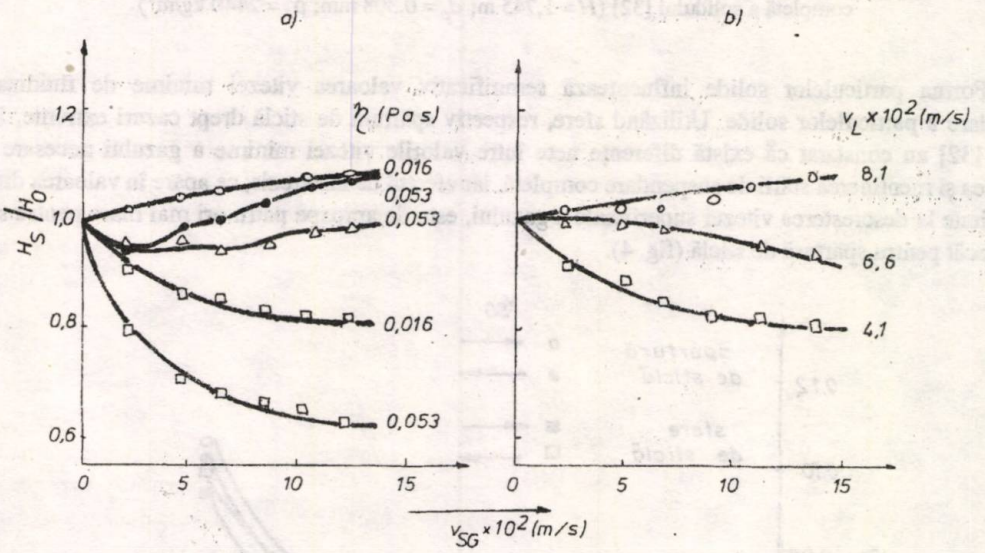


Fig. 2. Efectul de expandare/contracție a stratului de particule solide [6]:
a - în soluții de glicerină; *b* - în soluții de CMC;
○ ● $d_p = 8$ mm; △ $d_p = 5$ mm; □ $d_p = 3$ mm.

Dinamica solidului este influențată de viteza relativă dintre fazele gazoasă și lichidă și de amestecarea fazelor care, la rândul lor, depind de proprietățile fizice: densitatea, dimensiunile particulelor și distribuția dimensională, viscozitatea lichidului, tensiunea superficială, capacitatea de udare a suprafeței solide, concentrația relativă a fazei solide.

Compararea unor studii experimentale evidențiază existența unor contradicții și inadvertențe în rezultate. De exemplu, Roy și colaboratorii [15] au arătat că viteza minimă a gazului pentru suspendarea completă crește brusc cu creșterea conținutului de substanță solidă. Pe de altă parte, Imafuku și colaboratorii [12] au constatat o descreștere a valorii vitezei minime de suspendare a solidului cu creșterea conținutului de solid. Koide și colaboratorii [31] au pus în evidență o creștere ușoară a vitezei minime de fluidizare cu conținutul de solid. Heck și Onken [32,33] au constatat că viteza minimă a gazului pentru generarea stării de suspendare completă nu se modifică esențial pentru conținuturi de solid mai mari de 8% vol. (fig.3).

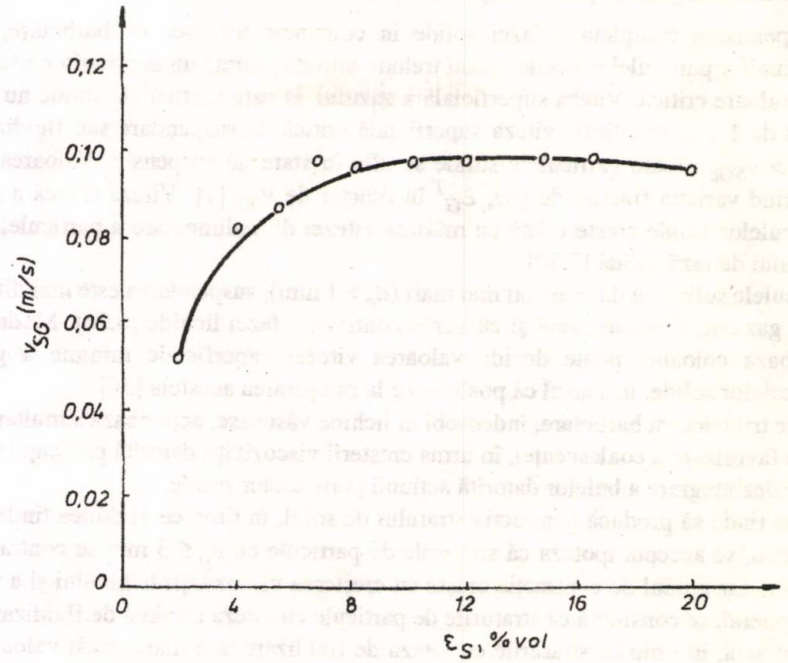


Fig. 3. Influența conținutului de solid asupra vitezei superficiale critice a gazului pentru suspendarea completă a solidului [32] (H = 1,745 m; d_p = 0,308 mm; ρ_s = 2440 kg/m^3)

Forma particulelor solide influențează semnificativ valoarea vitezei minime de fluidizare sau suspendare a particulelor solide. Utilizând sfere, respectiv spărtură de sticlă drept cazuri extreme, Heck și Onken [32] au constatat că există diferențe nete între valorile vitezei minime a gazului necesare pentru generarea și menținerea stării de suspendare completă, iar efectul de histerezis, ce apare în valoarea diferenței de presiune la descreșterea vitezei superficiale a gazului, este de aproape patru ori mai mare pentru sfere de sticlă decât pentru spărtură de sticlă (fig. 4).

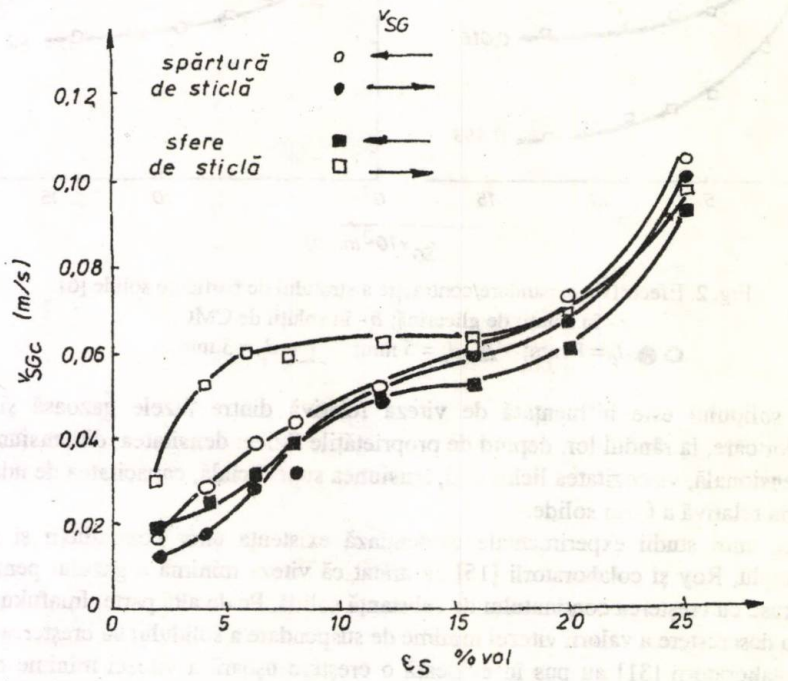


Fig. 4. Influența formei particulelor solide asupra vitezei superficiale critice a gazului pentru suspendarea completă a fazei solide [32] (H = 1,745 m; d_p = 0,15- 0,30 mm; ρ_{s1} = 2422 kg/m^3; ρ_{s2} = 2489 kg/m^3)

Bergovich şi Watson, citaţi de Patwari [6], au propus o relaţie de calcul a vitezei minime de fluidizare:

$$Re_{mf} = 5,121 \cdot 10^{-3} (Ar)^{0,662} (Fr)^{-0,118} \quad (1)$$

sau:

$$v_{SGc} \sim dp^{2,104}\ \eta_L^{-1,986} \quad (2)$$

Este evident că pentru *dp* constant, creşterea viscozităţii reduce viteza minimă de fluidizare, iar la viscozitate constantă a lichidului, creşterea *dp* măreşte valoarea v_{SGc}.

Vitezele minime ale gazului pentru suspendarea particulelor, determinate ca funcţie de diametrul mediu al particulelor, densitatea solidului, vâscozitatea lichidului, depind şi de vitezele de sedimentare ale particulelor solide [21,34].

Capacitatea de udare a suprafeţei particulelor solide nu influenţează în mod marcant viteza superficială critică a gazului, atât timp cât nu se produce flotaţia [32,33].

Distribuţia concentraţiei particulelor solide

Modelarea şi proiectarea coloanelor trifazice cu barbotare necesită cunoaşterea distribuţiei radiale şi axiale a particulelor solide.

Comportarea solidelor în coloanele trifazice cu barbotare este influenţată de viteza relativă dintre fazele solidă şi lichidă şi de amestecarea solidelor [28]. Acestea, la rândul lor, depind de:

- proprietăţiie fazei solide şi lichide (densitate, dimensiunea şi distribuţia dimensională a particulelor, viscozitate, tensiune interfacială, capacitatea de umectare a suprafeţei);
- raportul volumetric al fazelor;
- vitezele relative ale fazelor gazoasă şi lichidă.

Numeroase studii se ocupă de distribuţia concentraţiei fazei solide în direcţie radială şi axială [12,13,16,17,20,28].

Unii cercetători au descris comportarea fazei solide în coloane trifazice cu barbotare cu ajutorul modelului de sedimentare-dispersie, căruia i s-au adus modificări care au luat în considerare efectul distribuţiei dimensiunii particulelor [13,34-36].

Formularea unui model matematic, care să descrie distribuţia particulelor solide într-o coloană trifazică cu barbotare, necesită, de regulă, includerea mecanismelor de transport al solidelor dispersate şi sedimentarea frânată [28,35,36].

Pentru particule monodisperse, distribuţia concentraţiei solidelor într-o coloană trifazică cu barbotare, care funcţionează în condiţii staţionare, poate fi descrisă cu ajutorul modelului de sedimentare - dispersie monodispersional propus de Smith şi Reuter [35]:

$$-\frac{E_s}{H_D}\frac{dC_s}{dx} + \left[\frac{v_{SL}}{(1-\varepsilon_G)} - \overline{\varepsilon_L^T \cdot vp}\right] C_s = v_{SL} C_s^f \quad (3)$$

pe baza următoarelor ipoteze:

- fracţia de gaz este independentă de poziţia axială;
- curgerea este staţionară;
- fracţia de lichid nu se modifică pe direcţia axială;
- dimensiunea şi densitatea particulelor solide sunt uniforme şi constante.

Dacă particulele solide prezintă polidispersitate dimensională, vitezele de sedimentare ale acestora vor fi neuniforme. În această situaţie trebuie avute în vedere atât variaţia axială a concentraţiei solidelor, cât şi distribuţia axială a dimensiunii particulelor. Dacă se grupează dimensiunile particulelor în domenii înguste de valori este posibilă aplicarea modelului de sedimentare - dispersie monodimensional pentru fiecare din aceste domenii, în care concentraţia este C_{si}:

$$-\frac{E_{si}}{H_D}\frac{dC_{si}}{dx} + \left[\frac{v_{SL}}{(1-\varepsilon_G)} - \overline{\varepsilon_L^T \cdot v_{pi}}\right] C_{si} = v_{SL} C_{si}^f \quad (4)$$

Ecuaţia (4) reprezintă un bilanţ de masă pentru particulele fracţiunii *i* din sistemul solid polidispers.

Concentraţia fracţiunii *i* este dependentă de viteza de sedimentare şi de vitezele de amestecare a particulelor din fracţiunea *i*. Viteza de sedimentare frânată relativ la coloană $\overline{\varepsilon_L^T \cdot v_{pi}}$ ţine cont şi de interferenţa particulelor cu fracţia medie de fluid din sistemul trifazic.

Integrarea ecuației (4) duce la o expresie de forma:

$$C_{si} = C_1 + C_2 \exp\left[-\frac{(\overline{\varepsilon_L^T} \cdot \nu_{pi} - \nu_{SL}) H_D \cdot x}{E_{si}}\right] \tag{5}$$

în care:

$$C_1 = -\nu_{SL} \cdot C_{si}^f / (\overline{\varepsilon_L^T} \cdot \nu_{pi} - \nu_{SL}) \tag{6}$$

$$C_2 = C_{si}^o + \nu_{SL} \cdot C_{si}^f / (\overline{\varepsilon_L^T} \cdot \nu_{pi} - \nu_{SL}) \tag{7 a}$$

dacă se cunoaște concentrația fracției *i* a fazei solide la partea superioară a coloanei, C_{si}^o sau

$$C_2 = \left[C_{si}^1 + \nu_{SL} C_{si}^f (\overline{\varepsilon_L^T} \cdot \nu_{pi} - \nu_{SL})\right] \exp\left[\frac{(\overline{\varepsilon_L^T} \cdot \nu_{pi} - \nu_{SL}) H_D}{E_s}\right] \tag{7 b}$$

dacă se cunoaște concentrația fracției fazei solide *i* la partea superioară a coloanei, C_{si}^1.

Aceasta poate fi obținută dintr-un bilanț de masă cu condiția $x = 1$:

$$-\frac{E_{si}}{H_D}\frac{dC^1_{si}}{dx} + \nu_{SL} C_{si}^1 - \overline{\varepsilon_L^T} \nu_{pi} C_{si}^f = \nu_{SL} C_{si}^f \tag{8}$$

Gradientul de concentrație este diferența dintre concentrația solidului în sistemul trifazic de alimentare și concentrația la partea superioară a coloanei:

$$\frac{dC_{si}^1}{dx} = C_{si}^f - C_{si}^1 \tag{9}$$

Prin simplificarea ecuației (8) se obține următoarea expresie pentru C_{si}^1 în funcție de C_{si}^f:

$$C_{si}^1 = \left(1 + \frac{\overline{\varepsilon_L^T} \cdot \nu_{pi}}{\frac{E_{si}}{H_D} + \nu_{SL}}\right) C_{si}^f \tag{10}$$

Prin combinarea ecuațiilor (6), (7 b) și (10) cu ecuația (5) se obține distribuția axială a concentrației particulelor pentru fracția *i* :

$$C_{si} = \left[\left(\frac{E_{si} + \overline{\varepsilon_L^T} \cdot \nu_{pi} \cdot H_D}{E_{si} + \nu_{SL} \cdot H_D}\right)\left(\frac{\overline{\varepsilon_L^T} \cdot \nu_{pi}}{\overline{\varepsilon_L^T} \cdot \nu_{pi} - \nu_{SL}}\right) C_{si}^f\right] \cdot \exp\left[-\frac{(\overline{\varepsilon_L^T} \cdot \nu_{pi} - \nu_{SL})\ (x-1)}{E_{si}}\right] - \left(\frac{\nu_{SL} \cdot C_{si}^f}{\overline{\varepsilon_L^T} \cdot \nu_{pi} - \nu_{SL}}\right) \tag{11}$$

Concentrația totală a solidelor în sistemul trifazic, pentru o anumită poziție axială, este suma concentrațiilor fracțiunilor *i* :

$$C_s = \sum_{i=1}^{n} C_{si} \tag{12}$$

în care concentrația fracției *i* poate fi exprimată în funcție de suma concentrației solidelor sub forma:

$$C_{si} = \phi_i C_s \tag{13}$$

ϕ_i se definește ca fracție masică a domeniului dimensional *i* de particule solide:

$$\sum_{i=1}^{n} \phi_i = 1 \tag{14}$$

și :

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{d\phi_i}{dx} = 0 \tag{15}$$

Combinând ecuațiile (12), (13) și (14) cu ecuația (15) se obține concentrația totală a solidelor în funcție de poziția axială:

$$\sum_{i=1}^{n} \left(-\frac{E_{si}\phi_i}{H_D}\right)\frac{dC_s}{dx} + \left[\frac{v_{SL}}{(1-\varepsilon_G)} - \overline{\varepsilon_L^T}\sum_{i=1}^{n}(\phi_i v_{pi})\right] C_s = v_{SL} C_s^f \tag{16}$$

Termenul stâng al ecuației (16) nu este constant pentru solide polidisperse, ci depinde de poziția axială. Pentru solide cu densitatea mai mare decât cea a fazei lichide, suma $\phi_i v_{pi}$ descrește cu creșterea poziției axiale, în timp ce suma $E_{si}\,\phi_i$ crește cu creșterea poziției axiale.

Profilele de concentrație ale solidului determinate cu ajutorul unor corelații propuse de Kato și colaboratorii [17] și Smith și colaboratorii [28] sunt prezentate în figura 5, din care se poate constata că există diferențe mici între profilele de concentrație obținute cu ajutorul acestor relații în cazul solidelor monodisperse (curbele *1* și *2*, fig. 5). În situația unei polidispersități dimensionale, diferențele între profilele de concentrație determinate cu ajutorul acestor corelații sunt mai semnificative (curba *3*, fig. 5).

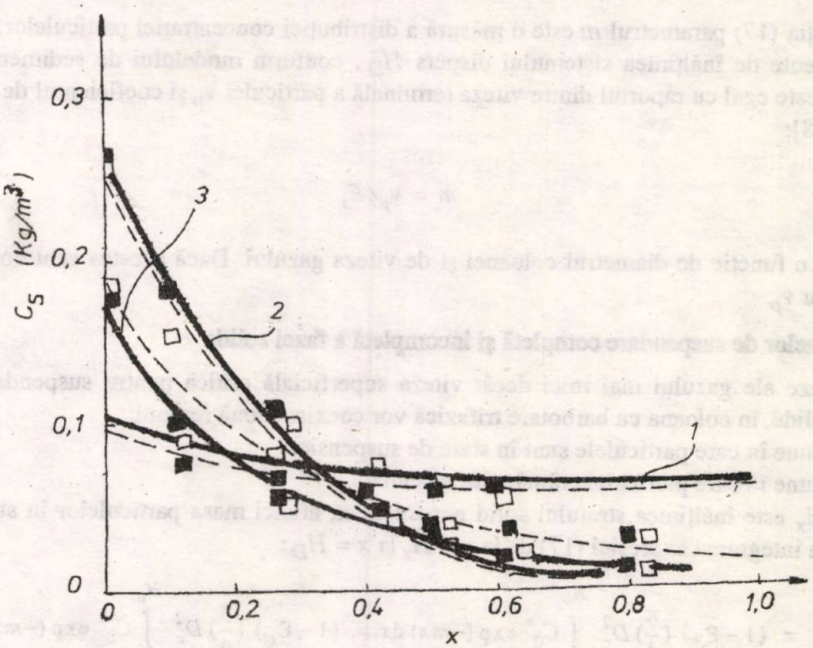


Fig. 5. Distribuția axială a concentrației particulelor solide în sistem trifazic aer - apă - granule de sticlă (10%), (operare semicontinuă, *1* - d_p = 0,049 mm; *2* - d_p = 0,192 mm; *3* - amestec de granule; □ v_{SG} = 0,067 m/s; ■ v_{SG} = 0,11 m/s; —— valori calculate cu relația propusă de Smith și colab. [28]; – – – valori calculate cu relația propusă de Kato și colab. [17])

Kojima și Asano [20] consideră că distribuția axială a concentrației particulelor suspendate într-o coloană trifazică cu barbotare poate fi exprimată matematic printr-o relație de forma:

$$C_s = C_o^* \exp(-mx) \tag{17}$$

care este reprezentată grafic în figura 6.

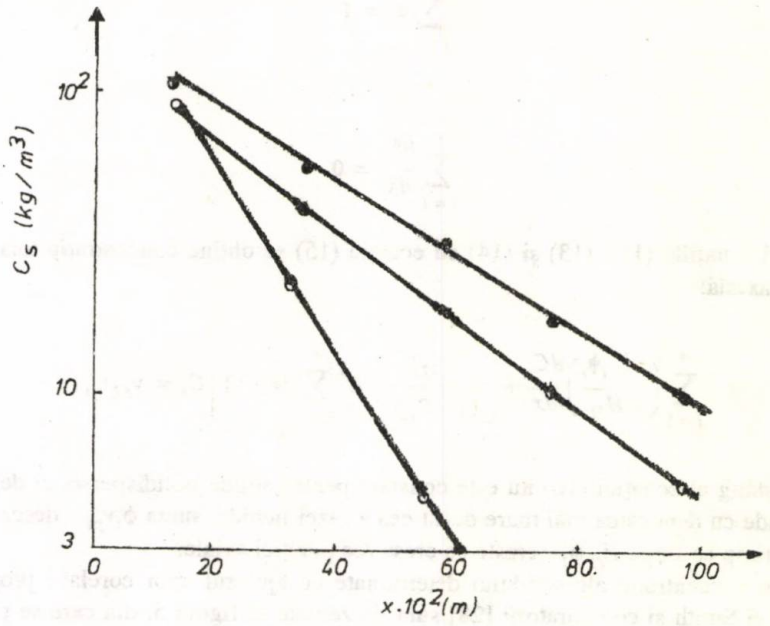


Fig. 6. Distribuția axială a concentrației particulelor suspendate într-o coloană trifazică cu barbotare [20]
(● v_{SG} = 0,034 m/s, v_p = 0,0074 m/s; ◑ v_{SG} = 0,037 m/s, v_p = 0,010 m/s; ○ v_{SG} = 0,041 m/s, v_p = 0,022 m/s)

În ecuația (17) parametrul m este o măsură a distribuției concentrației particulelor. Dacă C^*_o și m sunt independente de înălțimea sistemului dispers H_D, conform modelului de sedimentare - dispersie parametrul m este egal cu raportul dintre viteza terminală a particulei v_p și coeficientul de dispersie *axială* E_s [12,13,17,18]:

$$m = v_p / E_s \tag{18}$$

E_s este o funcție de diametrul coloanei și de viteza gazului. Dacă acestea sunt constante, m va fi proporțional cu v_p.

Distribuția zonelor de suspendare completă și incompletă a fazei solide

La viteze ale gazului mai mici decât viteza superficială critică pentru suspendarea completă a particulelor solide, în coloana cu barbotare trifazică vor coexista două regiuni:

- o regiune în care particulele sunt în stare de suspensie;
- o regiune în care particulele rămân nesuspendate.

Dacă H_x este înălțimea stratului solid nesuspendat, atunci masa particulelor în suspensie, W_s, se determină prin integrarea expresiei (17) de la $x = H_x$ la $x = H_D$:

$$W_s = (1-\varepsilon_G)\left(\frac{\pi}{4}\right) D_c^2 \int_{H_x}^{H_D} C_0^* \exp(-mx)\,dx = (1-\varepsilon_G)\left(\frac{\pi}{4}\right) D_c^2 \int_{0}^{H_D} C_0^* \exp(-mx)\,dx \tag{19}$$

în care:

$$C_0 = C_0^* \exp(-mH_x) \tag{20}$$

Considerând că parametrii C_0^* și m sunt independenți de înălțimea sistemului dispers H_D, atunci W_s va fi o funcție de C_0 și m.

Distribuția concentrației solidelor, descrisă de modelul de sedimentare-dispersie, este valabilă pentru faza solidă aflată în stare de suspendare completă a fazei solide. Dacă suspendarea este incompletă, distribuția concentrației solidului se modifică brusc, în special la interfața dintre solidele suspendate și cele sedimentate.

Conform modelului de sedimentare-dispersie, cantitatea de particule solide, care cad la baza regiunii cu particule suspendate, este proporțională cu $C_o\, v_p$; în stare staționară, o cantitate egală de particule va urca din faza cu particule dense. Dacă $C_o\, v_p$ este o funcție de viteza superficială a gazului, v_{SG}, densitatea gazului, ε_G și înălțimea totală a stratului de solid nesuspendat, H_{so}, prin analiză dimensională se obține:

$$C_0 v_p / \rho_G v_{SG} = f(H_{so}, v_{SG}, \rho_G / \eta_G) \tag{21}$$

în care H_{so} depinde de cantitatea totală de particule solide din coloană:

$$H_{so} = W_0 / [(\pi/4) D_c^2 \rho_s] \tag{22}$$

Această corelație a fost particularizată de Kojima și Asano [20] în următoarea formă:

$$C_0 v_p / \rho_G v_{SG} = 0,8 (H_{so} v_{SG} \rho_G / \eta_G)^{0,84} \tag{23}$$

Cantitatea de solid suspendat, W_s, depinde de diametrul particulelor, viteza gazului și cantitatea totală de particule, W_0. În figura 7 este prezentată dependența raportului W_s / W_0 de viteza superficială a gazului.

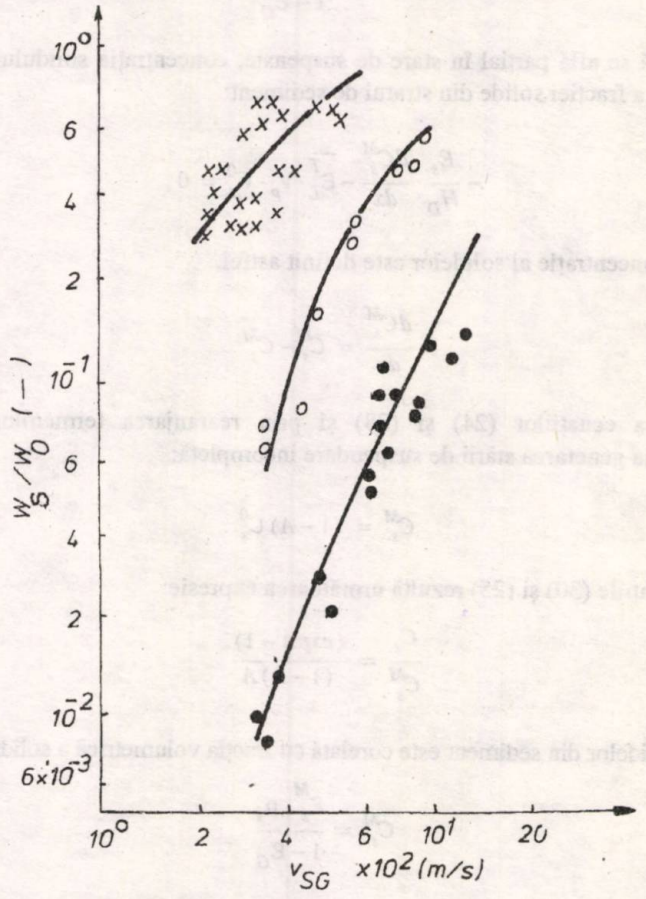


Fig. 7. Variația raportului W_s / W_0 cu viteza superficială a gazului
(D_c = 0,055 m, sfere de sticlă: x d_p = 0,105-0,125 mm;
O d_p = 0,180-0,210 mm; ● d_p = 0,350-0,500 mm; faza lichidă - apă)

Modelul de sedimentare-dispersie poate fi utilizat pentru stabilirea condițiilor de exploatare în vederea realizării suspendării complete a solidului și a vitezei critice a gazului pentru suspendarea completă [28].

Pentru o fracție de particule solide monodisperse într-o coloană trifazică cu funcționare discontinuă, distribuția concentrației solidelor poate fi obținută prin integrarea ecuației (4), pentru $v_{SL} = 0$:

$$C_s = C_s^0 exp\left[-\overline{\varepsilon_L^T} \cdot v_p \cdot H_d \cdot x/E_s\right] \tag{24}$$

Prin integrarea ecuației (24) se obține concentrația medie a particulelor solide, în funcție de concentrația solidului la baza coloanei:

$$C_s = \frac{C_s^0}{A}\left[exp\,(A) - 1\right] \tag{25}$$

în care:

$$A = -\overline{\varepsilon_L^T} \cdot v_p \cdot H_d/E_s \tag{26}$$

Concentrația solidului în stratul de sediment este corelată cu fracția de solid prin expresia:

$$C_s^M = \frac{\varepsilon_s^M \rho_s}{1 - \varepsilon_G} \tag{27}$$

Dacă faza solidă se află parțial în stare de suspensie, concentrația solidului aflat în această stare poate fi corelată cu cea a fracției solide din stratul de sediment:

$$-\frac{E_s}{H_D}\frac{dC_s^M}{dx} - \overline{\varepsilon_L^T} \cdot v_p \cdot C_s^0 = 0 \tag{28}$$

Gradientul de concentrație al solidelor este definit astfel:

$$\frac{dC_s^M}{dx} = C_s^0 - C_s^M \tag{29}$$

Prin combinarea ecuațiilor (24) și (28) și prin rearanjarea termenilor se obține valoarea concentrației solidului la generarea stării de suspendare incompletă:

$$C_s^M = (1 - A)\, C_s^0 \tag{30}$$

Combinând ecuațiile (30) și (25) rezultă următoarea expresie:

$$\frac{C_s}{C_s^M} = \frac{(expA - 1)}{(1 - A)A} \tag{31}$$

Concentrația solidelor din sediment este corelată cu fracția volumetrică a solidului prin expresia [28]:

$$C_s^M = \frac{\varepsilon_s^M \rho_s}{1 - \varepsilon_G} \tag{32}$$

în care:

$$\varepsilon_s^M = 0,155 \ln d_p + 1,78 \tag{33}$$

Cu ajutorul ecuațiilor (31-33) se poate obține un criteriu pentru aprecierea stării de suspendare completă a particulelor solide. Dacă este satisfăcută următoarea inegalitate [28]:

$$\overline{C}_s < \frac{(0,155\ ln\ dp + 1,78)\,\rho_s\,(expA - 1)}{(1-\varepsilon_G)\,(1-A)\,A} \tag{34}$$

solidul se află în totalitate în stare de suspensie.

Prin reprezentarea grafică a ecuației (34) se separă două domenii (fig. 8): domeniul de suspendare incompletă (DI) și domeniul de suspendare completă (DII).

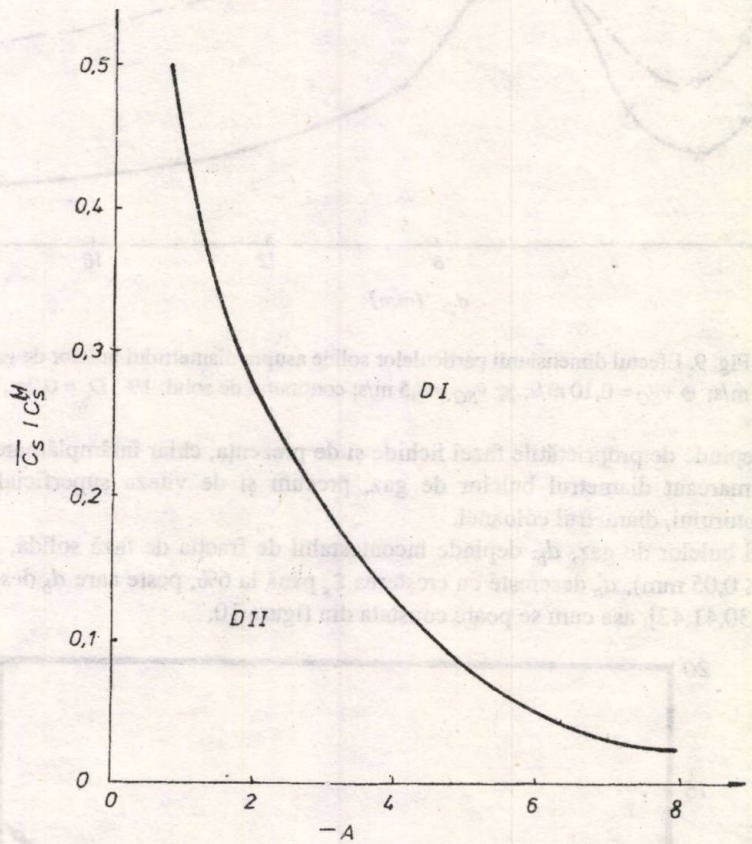


Fig. 8. Domeniile de suspendare completă și incompletă a particulelor solide în coloane trifazice cu barbotare

Comportarea hidrodinamică a fazei gazoase

În coloanele trifazice cu barbotare este necesară cunoașterea influenței particulelor suspendate asupra diametrului bulelor de gaz, a distribuției dimensionale și a vitezei lor ascensionale care, la rândul lor, determină fracția de gaz și viteza transferului de masă gaz-lichid [37,38].

Performanța coloanelor cu barbotare trifazice este dictată într-o mare măsură de comportarea bulelor de gaz. De aceea, cunoașterea proprietăților bulelor de gaz (dimensiune, viteză ascensională, distribuția dimensiunilor și a vitezelor) și a fracțiilor de gaz este o condiție absolut necesară pentru stabilirea modului de exploatare a acestor aparate.

În coloanele trifazice cu barbotare, dacă $v_{SG} = 0$ și $v_{SL} = 0$, toate solidele se găsesc depuse la baza coloanei.

Cu creșterea v_{SG}, diametrul bulelor de gaz se mărește datorită coalescenței, până când toate particulele solide sunt suspendate, adică până la atingerea valorii vitezei superficiale critice corespunzătoare condițiilor de lucru. Peste valoarea v_{SGc}, diametrul bulelor de gaz descrește, de regulă, cu creșterea v_{SG} în comparație cu sistemul bifazic gaz-lichid, dependent de dimensiunea particulelor solide [7,22,30,39,40] (fig. 9).

Dimensiunea particulelor solide la care se realizează dimensiunea maximă, respectiv minimă a

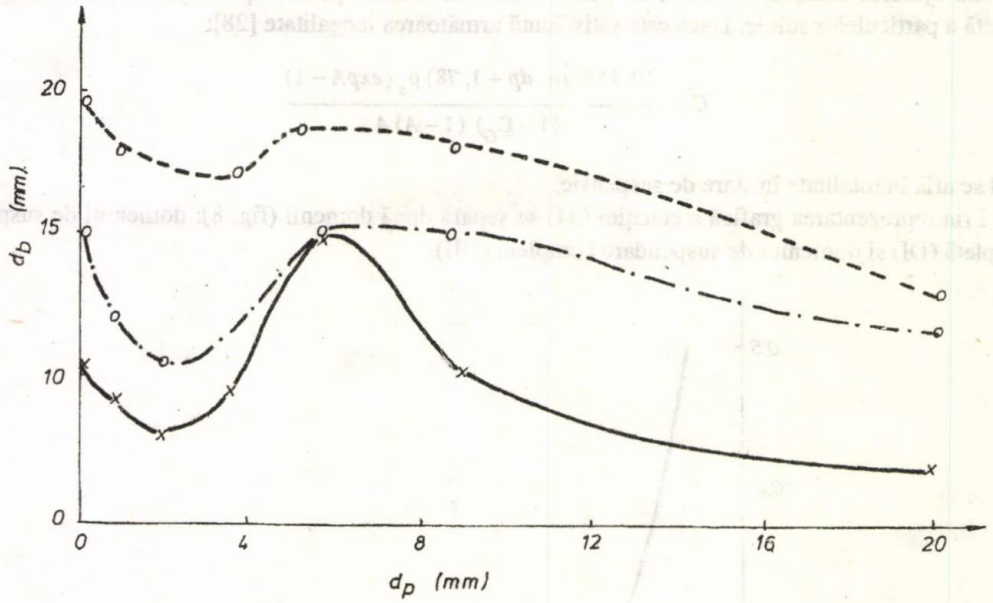


Fig. 9. Efectul dimensiunii particulelor solide asupra diametrului bulelor de gaz :
o v_{SG} = 0,05 m/s; ● v_{SG} = 0,10 m/s; ✖ v_{SG} = 0,5 m/s; conținutul de solid: 1%, D_c = 0,2m; ρ_s = 2600 kg/m^3

bulelor de gaz depinde de proprietătile fazei lichide și de prezența, chiar întâmplătoare, a unor impurități, care pot altera marcant diametrul bulelor de gaz, precum și de viteza superficială a fazei gazoase, construcția barbotorului, diametrul coloanei.

Diametrul bulelor de gaz, d_b, depinde incontestabil de fracția de fază solidă, ε_s. Pentru particule solide mici ($dp \leq 0,05$ mm), d_b descreşte cu creşterea ε_s până la 6%, peste care d_b descreşte pe măsură ce ε_s se măreşte [7,30,41,42], așa cum se poate constata din figura 10.

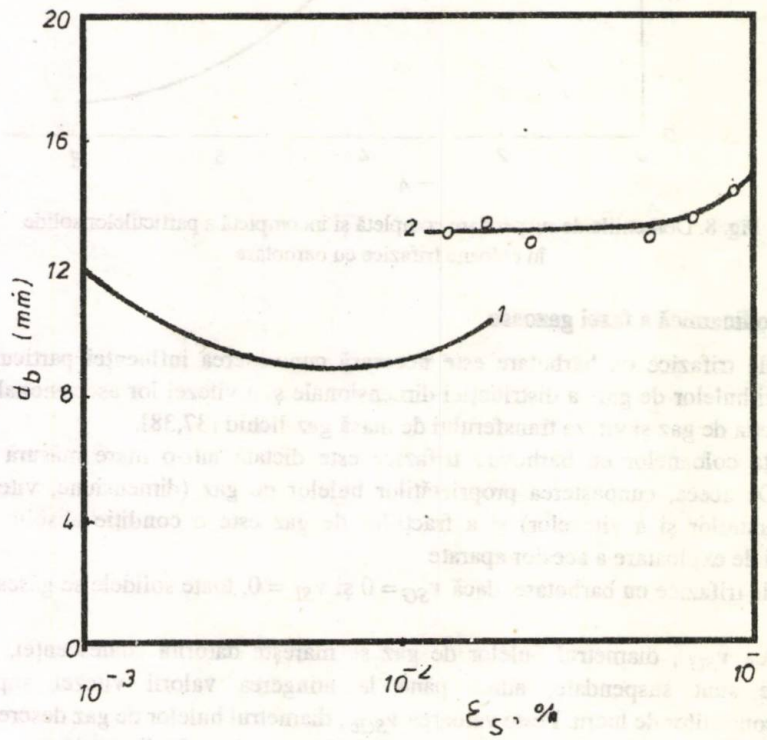


Fig. 10. Efectul fracției de solid asupra diametrului bulelor de gaz :
1 - d_p ~ 0,005 mm; *2* - d_p ~ 0,007 mm

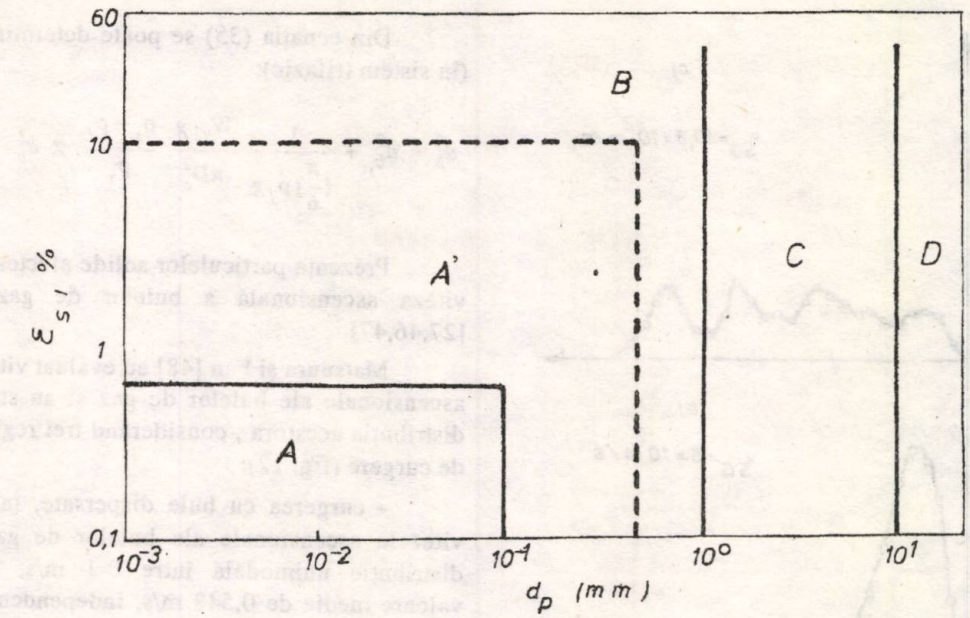


Fig. 11. Regiuni de influență a dimensiunii particulelor și a conținutului de solid asupra diametrului bulelor de gaz

Pandit și Joshi [7] au întocmit o diagramă în care delimitează efectul dimensiunii particulelor solide și a conținutului de solid asupra diametrului bulelor de gaz în următoarele domenii (fig. 11) :

- regiunea A, pentru care $dp < 0,1$ mm și $\varepsilon_s \leq 0,6\%$ și în care diametrul bulelor de gaz descrește pe măsură ce dimensiunea particulelor și fracția de solid se măresc. Particulele solide se acumulează la interfața gaz-lichid și contribuie la reducerea diametrului mediu al bulelor, astfel încât d_b este mai mic decât în sistem gaz-lichid;
- regiunea *A'* în care d_b este mai mic decât în sistem bifazic gaz-lichid dar, spre deosebire de regiunea *A*, d_b descrește cu mărirea fracției de solid, ε_s ;
- regiunea *B*, în care $d_p < 1$ mm, diametrul mediu al bulelor crește cu creșterea dimensiunii particulelor și a conținutului de solid, care produc mărirea viscozității aparente a fazei lichide. Peste o anumită valoare a dimensiunii bulelor de gaz se produce scindarea acestora. Unii autori [7,43,44] au postulat că particulele solide produc scindarea bulelor datorită penetrării prin zona frontală a acestora. Drept rezultat, dimensiunea medie a bulei se va micșora dacă d_p este mai mare. Pentru o dimensiune d_p dată, d_b crește dacă se mărește ε_s ;
- regiunea *C* este regiunea de maximă eficiență energetică, fenomenele produse fiind asemănătoare cu cele din regiunea *B*, dar la o altă scară a dimensiunii particulelor ($d_p < 10$ mm);
- regiunea *D*, în care d_b este, practic, independent de d_p.

Kumar și Kuloor [45] au propus o corelație, care permite obținerea d_b în sistem trifazic cu faza solidă în stare staționară, cunoscând diametrul bulelor de gaz în coloana cu barbotare bifazică și plecând de la următoarea ecuație generală de bilanț:

$$k\left(\frac{\pi}{6}\right) d_b^3 \rho_L \left(\frac{dv_b}{dt}\right) = \left(\frac{\pi}{6}\right) d_b^3 \rho_L g - \pi\delta\tau - (W_s g/\pi D_c^2) \cdot \left[\left(\frac{\rho_s - \rho_L}{\rho_s}\right)\pi d_b^2\right] \qquad (35)$$

(I) (II) (III) (IV)

în care termenii au următoarea semnificație:

- I - forța de inerție corespunzătoare antrenării unei bule de gaz de către faza continuă, al cărei volum este de *k* ori mai mare decât cel al bulei de gaz;
- II - forța de plutire;
- III - tensiunea superficială;
- IV - forța de gravitație;

Dacă $W_s = 0$ (coloană cu barbotare g/l), $d_b = d_{b0}$.

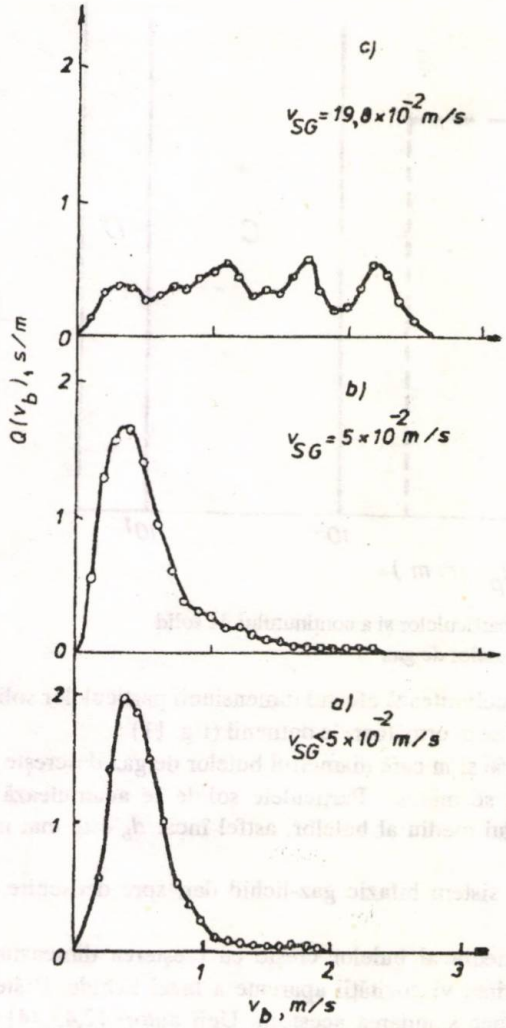


Fig. 12. Distribuția vitezelor ascensionale a bulelor de gaz în coloane trifazice cu barbotare cu amestec binar de particule solide: D_c = 0,762 m; H = 2,73 m; d_{p1} = 3 mm, ρ_{s1} = 2590 kg/m^3; d_{p2} = 6 mm, ρ_{s2} = 2520 kg/m^3, raportul de masă al particulelor = 1:1

Din ecuația (35) se poate determina d_b (în sistem trifazic):

$$d_b^3 = d_{b_{gl}}^2 + \frac{1}{(\frac{\pi}{6})\rho_L g} \frac{W_s \cdot g}{\pi D_c^2} \frac{\rho_s - \rho_L}{\rho_s} \pi d_b^2 \quad (36)$$

Prezența particulelor solide afectează și viteza ascensională a bulelor de gaz, v_b [27,46,47].

Matsuura și Fan [48] au evaluat vitezele ascensionale ale bulelor de gaz și au stabilit distribuția acestora , considerând trei regimuri de curgere (fig. 12):

- curgerea cu bule dispersate, în care vitezele ascensionale ale bulelor de gaz au distribuție unimodală între 0-1 m/s, cu o valoare medie de 0,548 m/s, independentă de dimensiunea particulelor solide (fig.12 a);

- curgerea cu bule coalescente, în care vitezele ascensionale ale acestora au o distribuție asemănătoare curgerii cu bule dispersate, cu deosebirea că distribuția se extinde spre viteze ascensionale ale bulelor de gaz mai mari, iar viteza ascensională medie este puțin mai mică (fig.12 b);

- curgerea cu pistonare, în care vitezele ascensionale ale bulelor de gaz au o distribuție multimodală (fig. 12 c). Viteza ascensională medie variază în domeniul 1,07-1,15 m/s.

Tsuchiya și colaboratorii [27] au stabilit o ecuație empirică pentru determinarea vitezei ascensionale a bulelor de gaz, de forma:

$$v_b = \left[\left(\frac{K_1 \rho_L g d_b^2}{36\eta_L} \right)^{-1} + \frac{1}{K^2} \left(\frac{2\sigma}{\rho_L d_b} + \frac{g d_b}{2} \right)^{-1/2} \right]^{-1} \quad (37)$$

în care parametrii K_1 și K_2 sunt parametri empirici, care sunt funcții de viteza terminală a particulelor solide și de fracție de lichid.

Pandit și Joshi [7] au studiat variația fracției de gaz cu viteza superficială a fazei gazoase în sistem trifazic și au pus în evidență existența unei discontinuități în panta curbei la o anumită valoare a v_{SG} (punctul A, fig. 13), care depinde de dimensiunea particulelor solide sau de conținutul de solid. Când viteza superficială a gazului crește de la valoarea zero, ε_G este comparabilă cu cea din sistemul bifazic aer-apă, până când particulele solide trec în stare de suspensie; în acest moment, panta curbei $\varepsilon_G = f(v_{SG})$ scade brusc, după care va crește odată cu suspendarea completă a solidului (punctul B). Valoarea v_{SG} corespunzătoare punctului B (fig.13) este viteza superficială minimă a gazului la care particulele solide sunt suspendate în totalitate, adică viteza superficială critică, v_{SGc}.

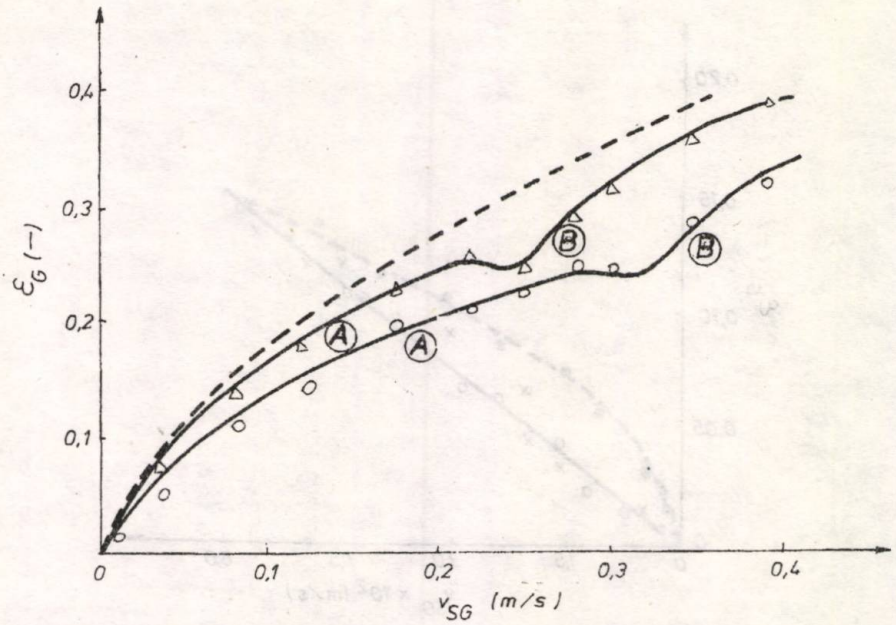


Fig. 13. Efectul vitezei superficiale a gazului asupra fracției de gaz:
– – – apă - aer; Δ——Δ $\varepsilon_s = 0{,}01$; o——o $\varepsilon_s = 0{,}02$

Dacă viteza de sedimentare a particulelor solide crește, punctul *A* se deplasează spre valori mai mari ale vitezelor superficiale ale gazului. De asemenea, odată cu creșterea concentrației fazei solide, porțiunea AB se extinde pe un domeniu mai mare (punctul *B* se deplasează spre valori mai mari ale v_{SG}).

Viscozitatea fazei lichide afectează fracția de gaz. În figura 14 este ilustrată variația reținerii gazului ε_G cu viteza gazului în lichide vâscoase newtoniene și nenewtoniene, dimensiunea particulelor solide fiind parametru.

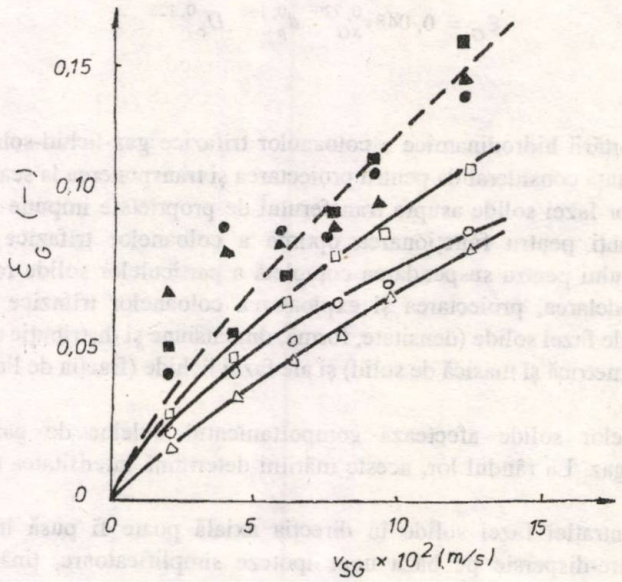


Fig. 14. Influența dimensiunii particulelor solide asupra fracției de gaz în lichide vâscoase:

glicerină ($\eta_L = 0{,}053$ Pas)	CMC ($\eta_a = 0{,}159$ Pas)	d_p, mm	ε_s
■	□	3	0,24 - 0,30
▲	△	5	0,34 - 0,36
●	○	8	0,42 - 0,46
– – – – fără solide			

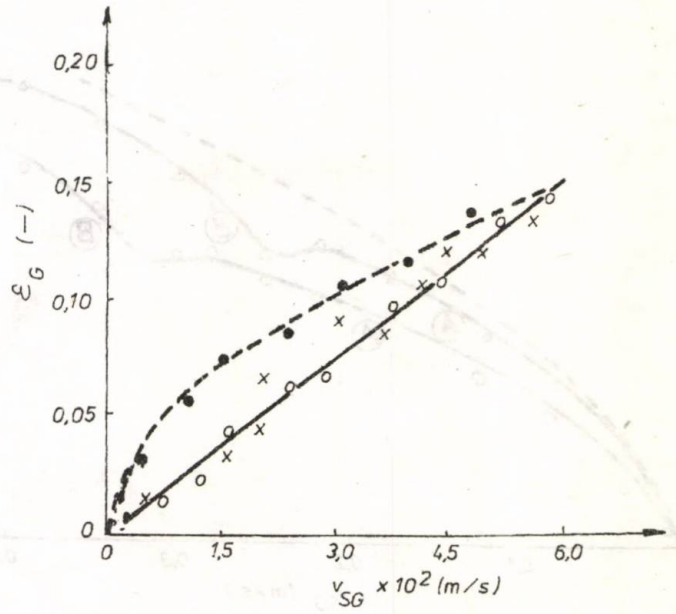


Fig. 15. Fracția de gaz în coloane trifazice cu barbotare cu diametre diferite :
– – – fără solide, D_c = 0,05 m; cu solide: ●——● D_c = 0,05 mm; x——x D_c = 0,125 m; o——o D_c = 0,500 m

Fracția de gaz ε_G depinde și de diametrul coloanei cu barbotare. Tsuchiya și colaboratorii [27] au comparat fracția de gaz într-o coloană cu diametrul de 0,05 ml, cu și fără solide suspendate, constatând că diferențele sunt neglijabile. Dacă diametrul coloanei crește la 0,125 m, fracția de gaz devine mai mică în prezența solidelor suspendate (fig. 15). Bergovich și Watson, citați de Patwari [6], au prezentat o corelație empirică pentru a prezice fracția de gaz în straturi fluidizate trifazice, de forma:

$$\varepsilon_G = 0,048 v_{SG}^{0,720} \; d_p^{0,168} \; D_c^{-0,125} \tag{38}$$

Concluzii

Descrierea comportării hidrodinamice a coloanelor trifazice gaz-lichid-solid, cu barbotarea fazei gazoase este de o importanță considerabilă pentru proiectarea și transpunerea la scară a acestora.

Evaluarea efectelor fazei solide asupra transferului de proprietate impune analiza unor parametri hidrodinamici determinanți pentru funcționarea optimă a coloanelor trifazice cu barbotare. Viteza superficială critică a gazului pentru suspendarea completă a particulelor solide reprezintă un parametru special în raport cu modelarea, proiectarea și exploatarea coloanelor trifazice cu barbotare. Ea este dependentă de proprietățile fazei solide (densitate, formă, dimensiune și distribuție dimensională, viteză de sedimentare, fracția volumetrică și masică de solid) și ale fazei lichide (fracția de lichid, viteza superficială a lichidului, vâscozitate).

Prezența particulelor solide afectează comportamentul bulelor de gaz: dimensiune, viteză ascensională, fracția de gaz. La rândul lor, aceste mărimi determină intensitatea transferului de masă și căldură.

Distribuția concentrației fazei solide în direcția axială poate fi pusă în evidență cu ajutorul modelului de sedimentare-dispersie pe baza unor ipoteze simplificatoare, ținând cont de distribuția granulometrică a particulelor solide.

Modelarea hidrodinamică este dificilă, deoarece condițiile inițiale și la limită, asociate cu expresiile analitice, care descriu distribuția axială a solidelor, sunt mai greu de definit teoretic și realizate experimental.

De asemenea, stabilirea relațiilor de calcul pentru parametrii, care descriu comportarea hidrodinamică a coloanelor trifazice cu barbotare, este dificilă din cauza diferențierilor care apar în structura straturilor solide aflate în stare de suspendare completă sau incompletă.

Literatura de specialitate prezintă relații semiempirice obținute pentru modele simplificate sau corelări empirice valabile, de regulă, pentru condițiile experimentale în care au fost stabilite.

Numeroasele aplicații ale coloanelor trifazice cu barbotare în industria chimică și în alte industrii se explică prin caracteristicile remarcabile ale acestui mod de contactare: simplitate constructivă, ușurință în exploatare, flexibilitate funcțională, posibilitatea controlului atent al temperaturii.

Notații

Ar - criteriul lui Arhimede $\left(Ar = \frac{d_p^3 \rho_L (\rho_s - \rho_L)}{g \cdot \eta_L^2}\right)$;

C_0 - concentrația particulelor solide suspendate la partea superioară a stratului nesuspendat, kg/m^3;

C_0^* - parametru în ecuația (17);

C_s - concentrația fazei solide, kg/m^3;

$\overline{C}_s$ - concentrația medie a solidului, kg/m^3;

C_s^0 - concentrația fazei solide la baza coloanei, kg/m^3;

C_s^1 - concentrația fazei solide la partea superioară a coloanei, kg/m^3;

C_s^f - concentrația fazei solide în sistemul trifazic care se introduce în mod continuu în coloană, kg/m^3;

C_s^M - concentrația solidului în sediment, kg/m^3 sistem dispers;

D_c - diametrul coloanei cu barbotare, m;

d_b - diametrul bulei de gaz în sistem trifazic *g-l-s*, m, mm;

d_{bgl} - diametrul bulei de gaz în sistem bifazic gaz-lichid, m, mm;

d_p - diametrul particulelor solide, m, mm;

E_s - coeficientul de dispersie axială a fazei solide, m^2/s;

Fr_G - criteriul Froude $Fr = \frac{v_{SG}^2}{g \cdot d_p}$ pentru faza gazoasă;

Fr_L - criteriul Froude $Fr = \frac{v_{SL}^2}{g \cdot D_c}$ pentru faza lichidă;

g - accelerația gravitațională, m^2/s;

H - înălțimea coloanei cu barbotare, m;

H_D - înălțimea sistemului dispers, m;

H_0 - înălțimea stratului solid la curgerea fazei lichide, m;

H_{os}, H_x - înălțimea totală a stratului de solid, fără solide în suspensie, m;

H_s - înălțimea stratului solid la anumite valori ale vitezei gazului și lichidului, m;

m - parametru în ecuația (17);

Re_{mf} - criteriul Reynolds calculat cu viteza superficială critică de fluidizare $Re_{mf} = \frac{v_{mf} \cdot d_p \cdot \rho_s}{\eta_L}$;

v_b - viteza ascensională a unei bule de gaz, m/s;

v_p - viteza terminală a particulelor solide, m/s;

v_{SG} - viteza superficială a gazului, m/s;

v_{SGc} - viteza superficială critică a gazului la care faza solidă este complet suspendată, m/s;

v_{SL} - viteza superficială a fazei lichide, m/s;

v_s - viteza de sedimentare a particulelor solide, m/s;

W_0 - masa totală a particulelor solide, kg;

W_s - masa particulelor solide în stare de suspensie, kg;

x - înălțimea de la distribuitorul de gaz ($x = z / H_D$);

z - distanța, în direcție axială, de la distribuitorul de gaz, m;

$\overline{\varepsilon_G}$ - fracția de gaz;

ε_L^T - fracția de lichid în sistem trifazic;

ε_L^T - fracția medie de lichid în sistem trifazic;

η_a - viscozitatea aparentă a fazei lichide, Pa s;

η_L - viscozitatea fazei lichide, Pa s;

ρ_G - densitatea gazului, kg/m^3;

ρ_L - densitatea lichidului, kg/m^3;

ρ_s - densitatea particulelor solide, kg/m^3;

$\varnothing_i$ - fracția masică a fracțiunii i în sistemul solid polidispers;

τ - tensiunea superficială, N/m.

Bibliografie

1. FLOREA, J., ROBESCU, D., PETROVICI, T. și STAMATOIU, D., Dinamica fluidelor polifazice și aplicațiile ei tehnice, Ed.Tehnică, București, 1987
2. TUDOSE, R.Z., VASILIU, M., CRISTIAN, G., IBĂNESCU, I., STANCU, A. și LUNGU, M., Procese, operații și utilaje în industria chimică, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1977
3. FLORES, O. și JINESCU, G., Procese intensive în operațiile unitare de transfer, Ed.Tehnică, București, 1975
4. SCHÜGERL, K., Space and Terestrial Biotechnology, Academie Verlag, Berlin, 1982
5. WEIDE, H., PACA, J. și KNORRE, W.A., Biotechnologie, VEB Gustav Fiechter Jena, 1987
6. PATWARI, A.N., Teză de doctorat, Universitatea Oldenburg, 1983
7. PANDIT, A.B. și JOSHI, J.B., Chem.Eng.Res.Des., **64**, 1986, p. 125
8. BAKER, C.J.C., MARGARITIS, A. și BERGOUGNOU, M.A., Advances in Biotechnology, **1**, Pergamon Press, Toronto, 1981
9. MORIKAWA, Y., KARUBE, I. și SUZUKI, S., Biotechnol.Bioeng., **22**, 1980, p. 1015
10. TSAI, G.J. și TSAO, G.T., Chem.Eng.Sci., **46**, 1991, p. 889
11. SABERIAN-BROUDJENNI, M., WILD, G., CHARPENTIER, J.-C., FORTIN, Y., EUZEN, J.-P. și PATOUX, R., Entropie, **20**, 1984, p. 30

12. IMAFUKU, K., WANG, T.Y., KOIDE, K. și KUBOTA, H., J.Chem.Eng.Jpn., **1**, 1968, p. 153
13. COVA, D.R., Ind.Eng.Chem.Proc.Des.Dev., **5**, 1966, p. 20
14. NARAYANIAN, S., BHATIA, V.K. și GUHA, D.K., Can.J.Chem.Eng., **47**, 1969, p. 360
15. ROY, N.K., GUHA, D.K. și RAO, M.M., Chem.Eng.Sci., **19**, 1964, p. 215
16. FARKAS, E.J. și LEBLOND, P.E., Can.J.Chem.Eng., **47**, 1969, p. 215
17. KATO, Y., NISHIWAKI, A., FUKUDA, T. și TANAKA, S.J., Chem.Eng.Jpn., **5**, 1972, p. 112
18. DECKWER, W.-D., BURKHART, R. și ZOLL, G., Chem.Eng.Sci., **29**, 1966, p. 217
19. YING, D.H., GIVENS, E.N. și WELMER, R.P., Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev., **19**, 1980, p. 635
20. KOJIMA, H. și ASANO, K., Int.Chem.Eng., **21**, 1981, p. 473
21. EPSTEIN, N., Can.J.Chem.Eng., **59**, 1981, P. 649
22. OSTERGAARD, K., AICh E. Symp. Ser., **74**, 1978, p. 82
23. SHAH, Y.T., KELKAR, B.G., GODBOLE, S.P. și DEKWER, W.-D., AICh E.J., **28**, 1982, p. 353
24. CHOWDHARY, R.V. și RAMACHANDRAN, P.A., AICh E.J., **26**, 1980, p. 179
25. KRATOCHVIL, J., WINKLER, K. și ZAHRADOVIK, J., Collect.Czech.Chem.Commun., **50**, 1985, p. 48
26. KIM, S.D., BAKER, C.G.J. și BERGOUGNOU, M.A., Can.J.Chem.Eng., **53**, 1975, p. 134
27. TSUCHIYA, K., YONG, G.H. și FAN, L.-S., Chem.Eng.Sci., **45**, 1990, p. 1425
28. SMITH, D.N., RUETHER, J.A., SHAH, Y.T. și BADGUJAR, M.N., AICh E J., **32** , 1986, p. 426
29. MATSUMOTO, T., HIDAKA, N. și GUSHI, H., Ind.Eng.Chem.Res., **31**, 1992, p. 1562
30. PANDIT, A.B. și JOSHI, J.B., Chem.Eng., **2**, 1984, p. 1
31. KOIDE, K., YASHUDA, T., IWAMOTO, S. și FUKUDA, E., J.Chem.Eng.Jpn., **16**, 1983, p. 7
32. HECK. J. și ONKEN, U., Chem.Eng.Technol., **11**, 1988, p. 335
33. HECK. J. și ONKEN, U., Chem Eng.Sci., **42**, 1987, p. 1121
34. EL-TEMTAMI, S.A. și EPSTEIN, N., Can.J.Chem.Eng., **57**, 1979, p. 520
35. SMITH, D.N. și REUTHER, J.A., Chem.Eng.Sci., **45**, 1985, p. 471
36. REILLY, I.G., SCOTT, D.S. și ABOU-EL-HASSAN, M., Can.J.Chem.Eng., **60**, 1982, p. 399
37. CALDERBANK, P., Biochemical and Biological Engineering Science, 1, Academic Press, Londra-New York, 1967, p. 102
38. BHAVRAJU, S.M., RUSSEL, T.W.F. și BLANCH, H.W., AIChE J, **24**, 1978, p. 454
39. DANUKA, V.R. și STEPANEK, J.B., AIChE J., **26**, 1980, p. 1029
40. MICHELSON, M.L. și OSTERGAARD, K., Chem.Eng.J., **1**, 1970, p. 37
41. MEHTA, V.D. și SHARMA, M.M., Chem.Eng.Sci., **26**, 1971, p. 461
42. JOSHI, J.B. și SHARMA, M.M., Trans.Inst.Chem.Eng., **54**, 1976, p. 42
43. QUICKER, G., SCHUMPE, A. și DECKWER, W.D., Chem.Eng.Sci., **39**, 1984, p. 179
44. HENRICKSEN, H.K. și OSTERGAARD, K., Chem.Eng.Sci., **29**, 1974, p. 626
45. KUMAR, R. și KULOOR, N., Advances in Chemical Engineering,Academic Press, Londra, **8**, 1970, p. 295
46. SAXENA, S.C., RAO, N.S. și SAXENA, A.C., Chem.Eng.Commun., **96**, 1990, p. 31
47. SAXENA, S.C., VADIVEL, R. și SAXENA, A.C., Chem.Eng.Commun., **95**, 1989, p. 63
48. MATSUURA, A. și FAN, L.-S., AICh E.J., **30**, 1984, p. 894

Intrat în redacție : 26.X.1993

MIHAELA COSTACHE
SORIN STĂNESCU
PETRE CAPOTĂ

Determinarea unor microelemente din fibrele de lână prin spectrometrie de emisie atomică cu plasmă cuplată inductiv (ICP-AES)

C.Z.: 543.42:677.31

In order to identify and characterize the fibers of sheep wool, microwave digestion under pressure was used. The main purpose of this work was to provide a method for estimating the origin and quality of wool fibers and to set up a correlation between these and the microelement contents. The results obtained so far on 8 samples show good reproducibility and allowed us to set up a system of classifying the quality of wool fibers. All measurements were carried out by using the ICP-AES spectrometric method.

Lâna este un material de o complexitate deosebită şi, în consecinţă, este dificil de caracterizat din punct de vedere chimico-analitic. Pentru caracterizarea fibrelor de lână privind conţinutul în microelemente, au fost aplicate o serie de metode de mare performanţă alături de metodele convenţionale. Pot fi menţionate în acest sens: cromatografia în strat subţire (TLC) [1], sistemul tandem plasmă cuplată inductiv - spectrometrie de masă (ICP-MS) [2] şi analiza prin activare cu neutroni (NAA) [3]. Tehnica cea mai favorabilă pentru determinarea diverselor elemente prezente în lână este sistemul tandem plasmă cuplată inductiv - spectrometrie de emisie atomică [4].

În această lucrare au fost caracterizate din punctul de vedere al conţinutului în microelemente, opt probe diferite de lână. Probele au fost degresate cu diclormetan, spălate cu apă şi uscate timp de 11 h la 105°C.

Partea experimentală

Dezagregarea probelor s-a făcut folosind o instalaţie cu microunde de tip MILESTONE MLS-1200 MEGA, cu un rotor MDR-1000/6/100/110 şi având şase vase de dezagregare din TFM®. Presiunea maximă de lucru a fost de 110 bari.

Pentru analiza microelementelor din probe s-a utilizat un instrument SPECTROFLAME-ICP P, fabricat de SPECTRO-Analytical Instruments GmbH, Germania. Instrumentul poate fi folosit atât pentru măsurători secvenţiale, cât şi pentru măsurători simultane, având trei policromatoare. Generatorul de RF pentru torţa ICP operează la 27,12 MHz şi la o putere de 1,1 kW. Argonul utilizat a fost de puritate spectrală (99,998%), viteza de răcire fiind de 12 L/min, viteza auxiliară de curgere fiind de 0.8L/min, iar viteza de curgere pentru nebulizator fiind de 1L/min. Cantitatea de lichid consumată a fost de 2 mL/min. Înălţimea de observaţie a fost de 11 mm.

Reactivi

S-au folosit acid azotic concentrat şi H_2O_2 30%, de la firma Merck şi apă super pură obţinută cu ajutorul unui sistem de purificare MILLI-Q.

Chim. MIHAELA COSTACHE, Universitatea Bucureşti, Facultatea de Chimie; chim. SORIN STANESCU, Ronexprim, Bucureşti; fiz. PETRE CAPOTĂ, Institutul de Metale Neferoase şi Rare, Bucureşti

Modul de lucru

Probele de lână, purificate conform Test Method 136 a International Wool Secretary (IWS), au fost cântărite în cantitate de circa 0,5g fiecare. Probele au fost dezagregate cu ajutorul unui procesor cu microunde folosind un amestec de 6 mL de HNO_3 şi 1 mL de H_2O_2, în vase de TFM®.

După efectuarea programului de dezagregare menţionat în tabelul 1 şi răcirea cu apă a vaselor de TFM® timp de 15 min, conţinutul acestora a fost trecut în vasele de polipropilenă în vederea analizei prin ICP-AES. În tabelul 2, se dau lungimile de undă utilizate pentru determinarea elementelor respective.

Tabelul 1

PROGRAMUL DE DEZAGREGARE
(UTILIZÂND PROCESORUL CU MICROUNDE MLS-1200 MEGA)

Timp, min	Microunde-putere, W
5	250
2	0
5	250
5	400
5	650

Tabelul 2

LUNGIMILE DE UNDĂ OPTIME FOLOSITE LA DETERMINAREA MICROELEMENTELOR DIN PROBELE DE LÂNĂ, CU AJUTORUL APARATULUI SPECTROFLAME-ICP P

Microelement	Lungimea de undă, nm	Concentraţia echivalentă de fond (BEC), mg/L	Limita de detecţie, mg/L
Aluminiu	308 215	0,650	0,0130
Cupru	324 754	0,079	0,0015
Fier	259 940	0,059	0,0010
Magneziu	279 079	0,060	0,0011
Mangan	257 610	0,017	0,0003
Titan	334 940	0,080	0,0015
Zinc	213 856	0,079	0,0015

Rezultate şi discuţii

În tabelul 3 sunt date rezultatele determinărilor în µg/g; fiecare rezultat reprezentând media a trei determinări efectuate în condiţii reproductibile. Pentru a se asigura precizia rezultatelor, s-au efectuat determinări ale conţinutului în microelemente ale reactivilor utilizaţi.

Pe baza examinării rezultatelor obţinute, se poate considera că prin determinarea microelementelor în probele de lână, se pot stabili criterii privind proveniența şi calitatea acestora.

Tabelul 3

REZULTATELE DETERMINĂRILOR MICROELEMENTELOR DIN PROBELE DE LÂNĂ PRIN ICP-AES

Număr probă	Grosimea fibrei de lână, μ	Tipul fibrei de lână/Țara de origine	Nr. lot/an de colectare	Concentrație, μg/g						
				Al	Cu	Fe	Mg	Mn	Ti	Zn
P1	18,1	Merinos Australia	18/1995	19,83	3,17	26,17	93,63	3,33	1,32	91,90
P2	21,6	Merinos SUA	2670/1995	38,73	3,75	37,08	322,00	8,83	1,38	81,88
P3	23,9	Merinos Australia	17/1995	10,30	3,18	18,10	61,70	4,53	0,60	87,08
P4	26,6	Polworth Noua Zeelandă	15/1995	33,12	7,16	31,64	105,50	5,74	1,46	83,08
P5	36,0	Merinos Noua Zeelandă	16/1995	30,36	3,35	47,98	120,00	4,73	1,73	83,00
P6	23,0	Sort 10 România	119/1995	117,33	4,53	125,66	533,67	4,43	4,23	91,53
P7	24,0	Sort 11 România	120/1995	175,33	4,07	146,33	755,67	6,37	4,70	80,20
P8	29,0	Sort 23 România	110/1995	136,90	4,50	114,00	722,00	6,45	4,10	70,30

Concluzii

Prin folosirea unei metode necontaminante de sampling, au fost dezagregate, sub presiune cu ajutorul microundelor, opt probe de lână de diverse proveniențe și caracterizate din punctul de vedere al conținutului în microelemente. Rezultatele obținute permit stabilirea unor corelații între conținutul în microelemente și proveniența probelor de lână. Acest lucru poate fi efectuat cu un grad avansat de fiabilitate.

Bibliografie

1. BOKIC, L., PETROVIC, M., KASTELAN-MACAN, M. și MOSKALIUK, K., Chromatographia, **34**, 1992, p. 648
2. STEINER, J. și DEITON, P.L., At. Spectrosc., **12**, 1991, p. 235
3. OZYOL, H., J. Radional. Nucl. Chem., **139**, 1990, p. 339
4. SUN, C., GUANGANG, Yu, Guangpu Fenxi, **8**, 1988, p. 27

Intrat în redacție: 27.1.1997

ALEXANDRU DUCA
DOINA BÂLBĂ

Voltametrie stripping și potențiometrie cu electrozi zeolit - modificați

C.Z.: 545.37:661.183.6

The possibilities offered by the surface of the A- and X-type zeolite modified carbon-paste electrodes in the concentration, separation and determination of some inorganic ions in low concentrations, by stripping voltametry and potentiometry.

În ultimii ani, pentru obținerea electrozilor modificați chimic, alături de combinațiile organice, organometalice sau polimere, structurile anorganice se bucură de un interes special. Astfel de modificatori anorganici sunt: particule de oxizi metalici, argile, zeoliți, filme poroase de Al_2O_3 etc.

Zeoliții sunt aluminosilicați cristalini, alcătuiți dintr-o rețea tridimensională de tetraedre $[AlO_4]$ și $[SiO_4]$ unite prin atomi de oxigen. Structura lor conține canale și cavități ocupate de molecule de apă (adsorbția și desorbția apei sunt procese reversibile) și de cationi mobili, care compensează sarcina negativă fixă a rețelei și care pot fi înlocuiți prin schimb ionic de alți cationi metalici [1].

Aceste caracteristici fizice și chimice ale zeoliților oferă avantaje deosebite pentru utilizarea lor în obținerea unor sisteme de interes electrochimic (baterii), dar și a unor suprafețe electrodice modificate, stabile din punct de vedere chimic și electrochimic [2-9].

Câteva din metodele de preparare a electrozilor zeolit-modificați sunt sistematizate în tabelul 1 [2].

Tabelul 1

METODE DE PREPARARE A ELECTROZILOR ZEOLIT-MODIFICAȚI [2]

Nr. crt.	Metoda de preparare	Zeolit	Analit redox
1	Evaporarea suspensiei zeolit/polimer:		
	- polistiren / Z / THF	NaY	$Ru(bpy)_3^{2+}$
	- polistiren / FeZ / THF	NaX, NaCaA, NaM	Fe^{2+}
	- polisulfonă / Z / $CHCl_3$	NaA	Cd^{2+}, Al^{3+}
2	Materiale zeolit / composite:		
	a. zeolit / epoxi		
	- pelete Z în rășini epoxi	NaA, NaCaA, NaY	Cu^{2+}, Fe^{3+}
	b. zeolit / pastă de cărbune		
	- Z / grafit / ulei mineral	NaA	Ag^+
	- CuZ / C pulbere / ulei de parafină	NaM	Cu^{2+}
	c. zeolit / pulberi conductoare		
	- AgZ / grafit	NaM	Ag^+
3	Zeolit - contact mecanic la electrozi:		
	a. pelete presate	NaX	Cu^{2+}, Ag^+, Hg^{2+}
	b. film compact	NaA, NaX	Ni^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}

Prof.dr.chim. ALEXANDRU DUCA și dr.chim. DOINA BÂLBĂ, Universitatea Tehnică "Gh.Asachi", Iași, Facultatea de Chimie Industrială

În această lucrare sunt prezentate posibilitățile de utilizare a electrozilor pastă de cărbune (EPC) modificați cu zeoliți de tip A și X în determinarea concentrațiilor mici prin voltametrie stripping și potențiometrie.

Partea experimentală

Electrozii modificați (EPC + zeoliți de tip A sau X) s-au preparat dintr-un amestec (1:1) de pastă de cărbune cu zeolit, introdus într-un corp electrodic de plexi sau teflon.

Voltametria stripping (VS) s-a efectuat cu un polarograf Radelkis OH-102, E_L = EM, E_R=ESC, E_A = spirală de platină. Aerul din soluție s-a îndepărtat cu azot. Concentrarea pe EM s-a făcut prin agitare magnetică sau electrochimic, timp de 2-20 min, în soluții: KNO_3 0,1 M, tampon acetat și tampon amoniacal. După etapa de concentrare EM s-a spălat cu apă bidistilată, apoi determinările s-au făcut în tampon acetat 0,1 M (*p*H=5) / sau KNO_3 0,1 M /, în domeniul de potențial E = -1,1(0,9)V la + 0,5V, cu o viteză de baleiaj (v) de 8 și 50 mV/s, înregistrându-se 2-3 voltamograme (i_p). Ca ioni model s-au utilizat: Ag^+, Hg^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}.

Comportarea potențiometrică a suprafețelor electrodice s-a urmărit la un *p*H-metru PYE, model 78.

Rezultate și discuții

Studiile efectuate cu diferiți electrozi și soluții de bază au permis selectarea condițiilor optime pentru concentrarea, separarea și determinarea prin VS a unor urme de ioni metalici. Aceste studii fac parte din capitolul "suprafețe electrodice".

Sensibilitatea înregistrărilor este mai mare în cazul folosirii (EPC + NaA sau CaA), comparativ cu (EPC + NaX).

Cu electrod (EPC + NaA), în KNO_3, se obțin picuri bine conturate pentru Ag^+ sau Hg^{2+} (fig. 1, E_p = 0,30 V respectiv 0,36 V), iar în tampon acetat pentru Cu^{2+} (fig. 2, E_p = 0,05V). Spre deosebire de Hg^{2+} și Ag^+, cu electrod (EPC + NaA), Cu^{2+} nu dă nici un semnal în KNO_3.

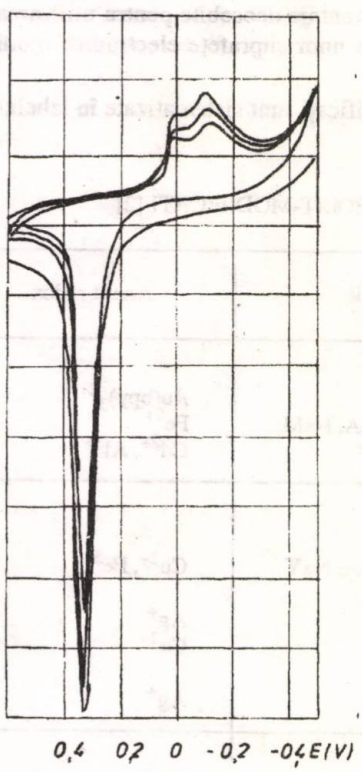


Fig. 1. Curbe de redizolvare anodică a Hg^{2+}: (EPC+NaA), KNO_3 0,1M, C_{Hg2+}=5.10^{-6}M, t_c=10 min, agitare magnetică, S=2.10^{-7}A, v=50 mV/s

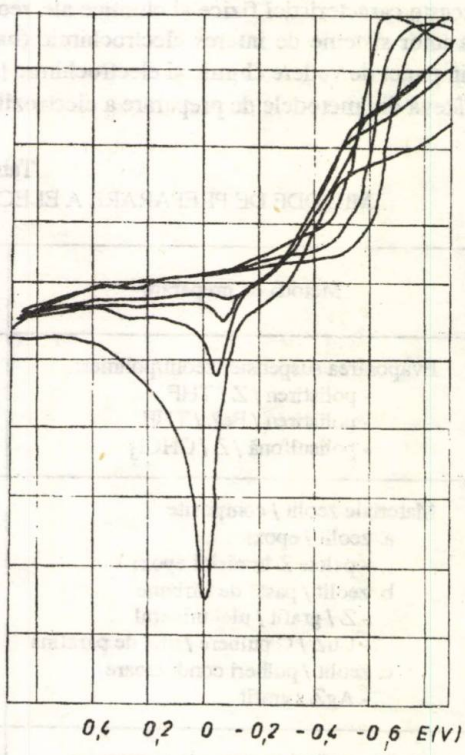


Fig. 2. Curbe de redizolvare anodică a Cu^{2+}: (EPC+NaA), tampon acetat *p*H=5, C_{Cu2+}=5.10^{-6}M, t_c=2 min, S=2.10^{-7}A, v=50 mV/s

O caracteristică a acestor electrozi este afinitatea speciei ce se concentrează pe suprafața electrodului. Controlul acestei afinități se poate face prin ciclizare, criteriul de apreciere fiind diferența înălțimilor picurilor. Se pot astfel diferenția o serie de ioni ca de exemplu Hg^{2+}, Ag^{+}, Cu^{2+} etc.

Cu același electrod (EPC + NaA), în tampon amoniacal, este posibilă determinarea unor concentrații 10^{-6}M de Cu^{2+} și Cd^{2+} în prezența unui exces de Hg^{2+}. Se obțin picuri anodice pentru Cd^{2+} (E_p=-0,4V) și pentru Cu^{2+} (E_p=+0,05V), dar nici un semnal pentru Hg^{2+} (fig. 3).

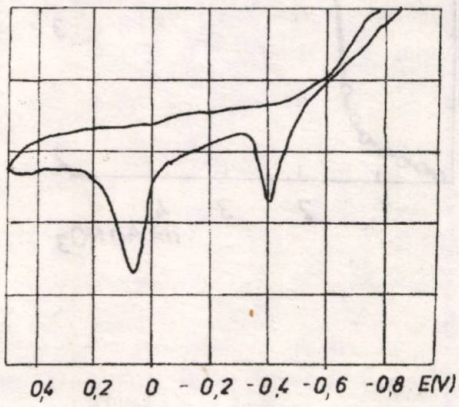


Fig. 3. Curbe de redizolvare anodică a Cu^{2+} și Cd^{2+} în prezența Hg^{2+}: (EPC+NaA), tampon amoniacal pH=8,8, $C_{Cu2+}=C_{Cd2+}=1.10^{-6}$M $C_{Hg2+}=5.10^{-6}$M, t_c=2 min, $S=2.10^{-7}$A, v=50 mV/s

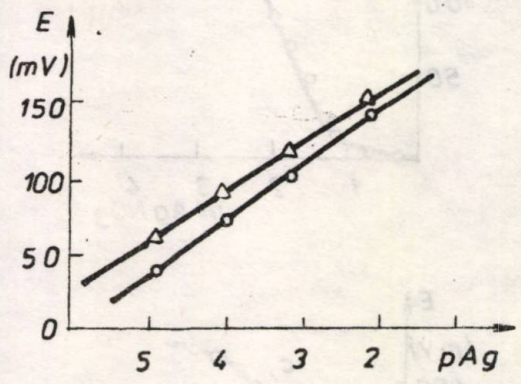


Fig. 4. Curbe de etalonare la determinarea potențiometrică a Ag^{+}: E_1=(EPC+NaX+AgX), E_R=ESC, KNO_3 0,1 M (*1*) și 0,01 M (*2*)

Dacă concentrarea se face prin schimb ionic (agitare magnetică, fără legătura electrozilor) și înregistrarea VS se face imediat (*a*) sau după 5-10 min reducere la E = -1,1(-0,9) V(*b*), din valoarea celor două semnale (i_a și i_b) se poate aprecia concentrația ionului adsorbit și legat prin schimb ionic la suprafața (EPC + NaA) (*a*) și concentrația ionului difuzat din interiorul structurii electrodului (*b*).

Posibilitatea determinării unor concentrații 10^{-6} M de Cu^{2+} și Co^{2+}, sub forma complecșilor cu bipiridil, în tampon acetat (pH=5) și influența diametrului cinetic al zeoliților asupra sensibilității înregistrărilor sunt evidențiate în tabelul 2.

Determinările cantitative în VS s-au efectuat prin metoda adaosului de soluție etalon.

Pentru determinări potențiometrice s-a ales ca electrod indicator (EPC + NaX + AgX).

Curbele de etalonare pentru Ag^{+} în KNO_3 sunt liniare în domeniul pAg = 1-5 (fig. 4).

Tabelul 2

DETERMINAREA Cu^{2+} ȘI Co^{2+} PRIN VOLTAMETRIE STRIPPING

Zeolit	Diam. cinetic, A	tc, min	Cu^{2+}		Co^{2+}	
			E_p, V	i_p, V	E_p, V	i_p, μA
NaX	8 - 10	10	-0,04	3,4	+0,25	1,0
NaA	4,2 - 4,4	10	-0,04	5,8	+0,25	3,8

În figura 5a este prezentată o curbă de titrare potențiometrică a unei probe ce conține ioni Cl^{-} cu $AgNO_3$ 0,01 M folosind electrodul menționat cuplat cu ESC.

Pentru comparație s-au efectuat titrări pe probe similare folosind ca electrod indicator fir de argint (fig. 5b) sau electrod membrană Cl^{-} selectiv (fig. 5c), variațiile de potențial în jurul punctului de echivalență fiind apropiate.

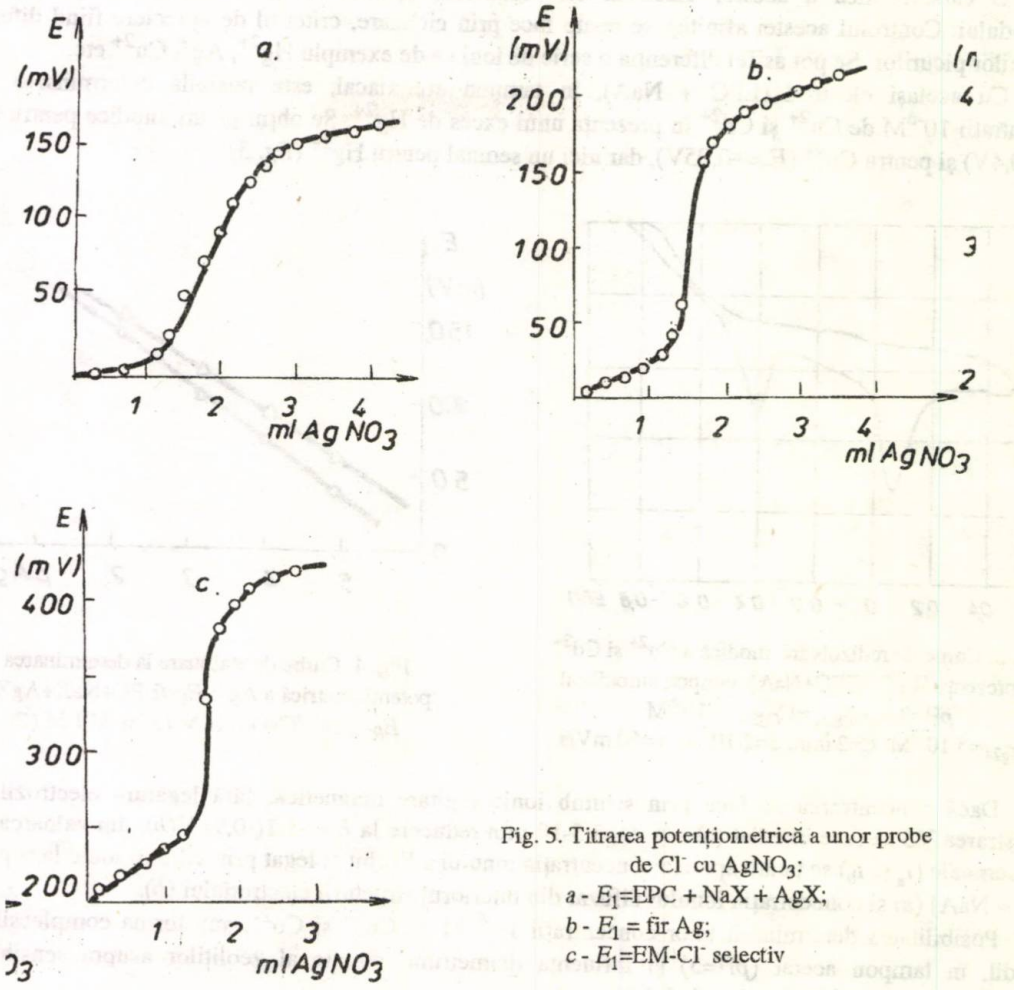


Fig. 5. Titrarea potențiometrică a unor probe de Cl^- cu $AgNO_3$:
a - E_1=EPC + NaX + AgX;
b - E_1 = fir Ag;
c - E_1=EM-Cl^- selectiv

Concluzii

Comportarea voltametrică și potențiometrică a electrozilor zeolit- modificați justifică utilizarea acestora ca sensori electrochimici, în special în domeniul anodic.

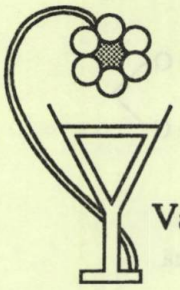
Din datele experimentale se confirmă concluzia unor autori că procesul de schimb ionic este foarte complex, fiind asociat cu fenomene de adsorbție, difuzie, compensare de sarcină, redox și catalitice.

Bibliografie

1. CRUCEANU, M., POPOVICI, E., BÎLBĂ, N., VASILE, A. și NAUM, N., SIte moleculare zeolitice, Ed. Științifică Enciclopedică, București, 1986
2. ROLISON, D.R., Chem. Rev., **90**, 1990, p. 867
3. JOHANSSON, G., RISINGER, L. și FÄLTH, L., Analyt. Chim. Acta, **119**, 1980, p. 25
3. HERNÁDEZ, E., ALDA, E. și HERNÁDEZ, L., Analyt. Chem., **327**, nr. 7, 1987, p. 676
4. WANG, J. și MARTINES, T., Analyt. Chim. Acta, **207**, 1988, p. 95
5. BAKER, M.D. și SENARATNE, C., Analyt. Chem., **64**, 1992, p. 697
6. BAKER, M.D. și SENARATNE, C., Analyt. Chem. **64**, 1992, p. 679
7. DUCA, AL. și BÂLBĂ, D., Date experimentale nepublicate
8. COX, J.A., JAWORKI, R.K. și KULCSZA, P.J., Electroanalysis, **3**, 1991, p. 869
9. DUCA, AL., GĂBURICI, M. și IVĂNOIU, M., Electroanaliza cu electrozi modificați, în curs de publicare

Intrat în redacție: 21 II 1995

ÎN ATENȚIA DUMNEAVOASTRĂ



S.C. HOMEOTERAPIE FITOTERAPIE GALENICE S.A.

Str. Intrarea Serelor nr. 2A, sector 4, București
TEL.: 6365904-6363135-3122022
TEL.: 6181434 FAX: 6752808

Vă recomandă noul său produs:

❖ *REDIGEST* ❖

exclusiv natural, conținând armurariu și cuticulă de pipotă, desăvârșit complement alimentar la hrana noastră zilnică, substituent polienzimatic, indicat în:

- **gastrite, duodenite, colite, colicistite;**
- **ulcer gastroduodenal;**
- **tulburări litiazice biliare și renale;**
- **hepatite, ciroze, stări inflamatorii ale ficatului;**
- **alimentații necorespunzătoare;**
- **suferințe și disconfort asociate cu aciditate, acreală sau gust metalic, arsuri, dureri abdominale, balonări, crampe, diaree, constipație, alergii alimentare.**

Rostopasca (Chelidonium majus)

I. Principii active - activitate terapeutică

Mult răspândită, plantă ierboasă, perenă, rostopasca, negelarița sau iarba de negi este denumită științific Chelidonum majus și face parte din familia Papaveraceae.

Puțin pretențioasă, rostopasca crește în toate zonele României, de la câmpie până în zona montană, chiar la 800-1000 m altitudine. Plantă din flora spontană, rostopasca este și cultivată în scopuri terapeutice.

Se recoltează și se folosește în mod obișnuit partea aeriană a plantei (Chelidonii herba), mai ales în perioada de înflorire, mai-iunie, dar este, de asemenea, utilizată și rădăcina (Chelidonium radix), un rizom brun ramificat, recoltat toamna, când conținutul în principii active este maxim.

Printre acțiunile farmacologice ale rostopascăi se menționează, de obicei, proprietățile spasmolitice, colecistokinetice, care stimulează eliminarea bilei în canalul coledoc, asigurând prin drenaj biliar o bună digestie intestinală. La această acțiune se adaugă un efect lipotrop datorat stimulării secreției pancreatice, mai ales a lipazei și amilazei pancreatice. Pe lângă aceste proprietăți se menționează proprietăți sedative, antimicrobiene, antibiotice, antifungice, antivirale și chiar activități în tratamentul bolilor autoimune. Aceste acțiuni determină utilizarea rostopascăi în afecțiuni hepatobiliare, colecistopatii, ciroză hepatică, insuficiență hepatică și renală, anghină pectorală, ca și în afecțiuni dermatologice pentru vindecarea negilor și a tuberculozei pielii, a unor afecțiuni ale mucoasei bucale, nazale, oculare și vaginale. Există, de asemenea, indicații de utilizare a rostopascăi în boli maligne și autoimune.

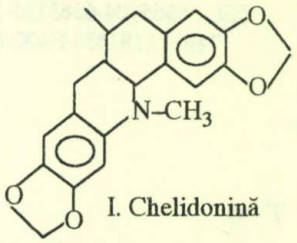
Multiple procedee fizico-chimice moderne se folosesc curent în scopul studierii principiilor active din rostopască. Printre acestea se numără cromatografia de înaltă performanță și faza inversă, cromatografia de strat subțire, electroforeza capilară, alături de spectrometria de masă, rezonanță magnetică nucleară, spectroscopie de emisie și absorbție, UV și IR [3-8].

Cele mai interesante principii active din rostopască par, până în prezent, a fi alcaloizii, numeroși alcaloizi fiind identificați și determinați cantitativ în partea aeriană și în rădăcinile plantei. Standardizată în total alcaloidic, chelidonii herba conține 0,6-1,4%, iar chelidonium radix 3-4% alcaloizi [9].

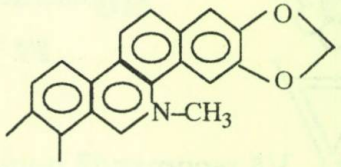
Se disting, de obicei, mai multe tipuri de alcaloizi în rostopască, alcaloizii cei mai importanți fiind cu nucleu benzofenantridinic. Printre aceștia se menționează chelidonina, homo chelidonina, oxi și metoxichelidonina, alături de sanguinarină, oxi sanguinarină și cheletierină.

Izolarea acestor alcaloizi a permis cercetarea acțiunilor lor terapeutice pe animale de experiență,

constatându-se pentru chelidonină (I) efecte antispastice, colecistokinetice coleretice şi chiar antimicrobiene, care se regăsesc în preparatele din rostopască.



I. Chelidonină



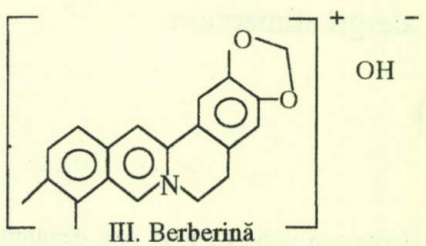
II. Cheletierină

Pentru cheletierina II au fost verificate mai ales proprietăţi antivirale, antifungice, antimicrobiene, fiind recomandată în dermatoze în tratament de uz extern, toxicitatea sa la administrare internă fiind corelată cu inhibarea L alaninei şi L aspartatamninotransferazei la nivel hepatic.

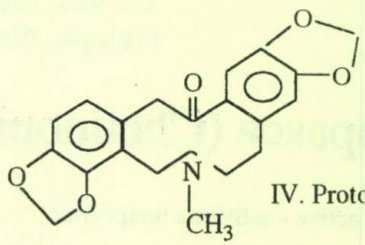
Sanguinarina, inhibitor al aceloraşi coenzime ca şi al adenosintrifosfatazei sodice sau potasice se utilizează în preparatele stomatologice pentru proprietăţile sale antivirale, antibiotice şi antiiinflamatoare.

Interesul pentru proprietăţile farmacologice ale acestor alcaloizi a stimulat efectuarea unor studii de obţinere prin culturi celulare (10).

O altă categorie de alcaloizi din rostopască sunt cei din grupa berberinei, consideraţi ca dimeri ai unor structuri izochinolinice. Se menţionează în această grupă alături de berberină (III), coptizina şi stilopina, pentru care sunt, de asemenea, indicate proprietăţi antimicrobiene. Înrudite cu acestea sunt şi alcaloizii din grupa protopinei (III), care în mediu acid se transformă în structuri similare berberinei.



III. Berberină



IV. Protopină

α şi β allocriptopina, identificate în latexul rostopascăi, sunt înrudite cu protopina. În rădăcinile de rostopască a fost identificat un alcaloid cu nucleu aporfinic, magnoflorina.

Au fost, de asemenea, identificaţi în preparatele din rostopască diverşi acizi organici: acid cafeil maleic, acid aldonic, acid chelidonic, ascorbic şi nicotinic, alături de uleiuri volatile saponozide carotenoide, enzime şi substanţe rezinoase.

Toate acestea potentează, probabil, acţiunea alcaloizilor, în diferite maladii.

Conţinutul ridicat în alcaloizi al rostopascăi determină prudenţă în utilizarea preparatelor de uz intern, folosirea în uzul extern putând fi făcută fără rezerve.

Bibliografie

1. PĂUN, E., Sănătatea Carpaţilor, Ed. F&STILL Commerce, Bucureşti, 1995
2. CIULEI, J., GRIGORESCU, E. şi STĂNESCU, V., Plante medicinale. Fitochimie şi fitoterapie, **2**, Ed.Medicală, Bucureşti, 1993
3. BODEA, C., Tratat de biochimie vegetală, **3**, Ed.Academiei, Bucureşti, 1968
4. * * *, Chemical Abstracts, **120**, 62415 m
5. REY, J.P., J.Chromatogr. **641**, nr. 1, 1993, p. 180
6. * * *, Chemical Abstracts, **123**, 18033 f
7. * * *, Chemical Abstracts, **123**, 107.653 e
8. CHANGQUN, N., J.Chromatogr. **542**, nr. 1, 1991, p. 193
9. * * *, Farmacopeea Română, ediţia a X-a, Ed.Medicală, Bucureşti, 1993
10. BUZUK, G.N., Rastit.Resur., **25**, nr. 1, 1989, p. 108

Liliana Manea

COSTEL SÂRBU
SIMONA COBZAC

Validarea funcției de calibrare lineară în cromatografia pe strat subțire folosind analiza variației

C.Z.: 544.844

Analysis of variance method (ANOVA) was used in this paper to investigate linearity of a regression line in quantitative TLC. It was proved that the ordinary least squares regression method (OLS) may be successfully applied to the linear calibration regarding the determination of two flavonoids, namely rutin and hiperozid, in plants.

Metodele statistice, parametrice sau robuste [1-3] sunt folosite în chimia analitică, în primul rând, în vederea validării metodelor de analiză. În acest scop, testul t, pentru compararea a două seturi de rezultate, de exemplu, sau analiza variației sunt printre cele mai larg folosite procedee. În ceea ce privește metodele de regresie, deși sunt foarte bine fundamentate din punct de vedere matematic, acestea nu au fost aplicate totdeauna în modul cel mai adecvat [4-6].

Linearitatea dreptei de calibrare sau mai corect funcția de calibrare constituie, fără nici o îndoială, cea mai importantă problemă pentru chimiștii analiști [7,8]. Aceasta se poate deduce ușor din faptul că aproape toate lucrările, ce descriu procedeele analitice noi sau modificate, se referă la acest aspect [9,10].

Aplicarea regresiei liniare ca o metodă optimă pentru estimarea concentrației este justificată, însă numai după ce s-a stabilit că funcția de calibrare este lineară.

Folosirea abuzivă a coeficientului de corelație, r, în vederea stabilirii liniarității funcției de calibrare nu este justificată. Acest abuz s-a datorat faptului că o funcție de calibrare liniară duce, totdeauna, la un coeficient de corelație ridicat. Cu toate acestea reciproca nu este adevărată: un coeficient de corelație aproape de unitate nu indică în mod necesar o funcție de calibrare liniară. Mai mult, valoarea numerică a lui r nu poate fi interpretată în termenii gradului de abatere de la linearitate. De aceea, coeficientul de corelație este irelevant în contextul testării liniarității funcției de calibrare. Testul bazat pe analiza variației (ANOVA) s-a dovedit a fi mult mai obiectiv fiind, în ultimul timp, cel mai recomandat [8, 11].

În această lucrare s-a aplicat metoda ANOVA pentru a stabili liniaritatea funcției de calibrare obținută în vederea determinării unor flavonoide din plante.

Considerații teoretice

În vederea funcției de calibrare chimiștii analiști folosesc, în general, estimații bazate pe un număr restrâns de măsuri corespunzătoare fiecărui standard. În cazul în care, însă, se va lucra, de exemplu, cu n standarde și se vor efectua p măsurări, pentru fiecare standard se va obține următorul set de date.

c_1 R_{11}, ..., R_{1j}, ..., R_{1p}
c_2 R_{21}, ..., R_{2j}, ..., R_{2p}
.
.
c_i R_{i1}, ..., R_{ij}, ..., R_{ip}
.
.
c_n R_{n1}, ..., R_{nj}, ..., R_{np}

Conf.dr.chim. COSTEL SÂRBU și ing. SIMONA COBZAC, Universitatea Babeș Bolyai, Cluj-Napoca, Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică

Funcția de calibrare este estimată din setul de date prin metoda celor mai mici pătrate aplicată la regresia liniară. Deoarece rezultatele procesului de măsurare sunt variabile aleatoare, funcția de calibrare estimată, $R = a + bc$, diferă de funcția adevărată (teoretică), $y = \alpha + \beta x$. Valorile lui a și b se obțin în cazul de homoscedasticitate prin minimizarea funcției $S = \Sigma (R_{ji} - \hat{R})^2$ unde $R_i = a + bc_i$. Valorile $\bar{r}_{ij} = (R_{ij} - \hat{R})$ se numesc reziduuri și reprezintă distanțele, în direcția R, dintre punctele experimentale și valorile corespunzătoare de pe dreaptă.

Suma de pătrate, denumită și suma pătratelor deviațiilor totale (Total Sum of Squares)

$$SST = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{p} (R_{ij} - \bar{R})^2 \tag{1}$$

reprezintă variația valorilor R în jurul valorii medii $\bar{R}$. O parte a acestei variații poate fi atribuită liniei de regresie, iar o altă parte faptului că rezultatele procesului de măsurare se așează pe dreapta de regresie. Suma SST se poate, prin urmare, separa în două sume de pătrate cu semnificații bine definite. O sumă datorată regresiei (Sum due to regression), numită suma pătratelor valorilor ajustate, SSR,

$$SSR = \sum_{i=1}^{n} n_i (\hat{R}_i - \bar{R})^2 \tag{2}$$

și o sumă despre regresie, numită suma pătratelor erorilor reziduale (residual errors), SSRE.

$$SSRE = \sum_{ij} r_{ij}^2 \tag{3}$$

La rândul său suma pătratelor erorilor reziduale, SSRE, se poate separa, de asemenea, în doi termeni foarte bine definiți. O sumă de pătrate datorată erorilor pure (pure errors) provenite din repetarea procesului de măsurare pentru același standard, care are $n(p\text{-}1)$ grade de libertate și este definită de următoarea expresie:

$$SSPE = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{p} (R_{ij} - \bar{R}_i)^2 \tag{4}$$

și o a doua componentă, datorată variabilității mediilor corespunzătoare fiecărui standard față de dreapta de regresie. Această componentă măsoară, practic, abaterea de la dreaptă și se mai numește suma pătratelor datorată lipsei de așezare a punctelor pe dreaptă (Sum of squares due to lack of fit), SSLOF, fiind calculată cu expresia (5) pentru n - 2 grade de libertate:

$$SSLOF = \sum_{i=1}^{n} n_i (\hat{R}_i - \bar{R}_i)^2 \tag{5}$$

Pentru a testa calitatea regresiei se calculează următoarele sume medii ținându-se cont în fiecare caz de gradele de libertate. Astfel, pentru a verifica lipsa de așezare a punctelor pe dreaptă se calculează mediile:

$$MSSPE = SSPE / n\,(p\text{-}1) \tag{6}$$

$$MSSLOF = SSLOF / (n\text{-}2) \tag{7}$$

apoi raportul corespunzător:

$$F = MSSLOF / MSSPE \tag{8}$$

Dacă există o bună așezare a punctelor pe dreapta de regresie, atunci este de așteptat ca F să fie o variabilă aleatoare provenită dintr-o distribuție $F_{n-2,n(p-1)}$. În cazurile în care F este semnificativ mai mare decât valoarea critică din tabele, corespunzătoare gradelor de libertate și nivelului de seminificație ales, funcția de calibrare respectivă nu poate fi acceptată pentru determinările cantitative considerate. În plus, pentru un model de regresie simplu, cu ajutorul datelor statistice obținute în acest mod se poate verifica, de

asemenea, ipoteza de nul privind semnificația pantei. În acest scop statistica folosită este tot F, prin care se compară MSSR și MSSPE calculate pentru un singur și respectiv n (p -1) grade de libertate. Valori mari ale lui F, pentru nivelul de semnificație ales, susțin ipoteza H_1, adică o sensibilitate ridicată, a semnalului față de concentrație, în timp ce valori apropiate de 1 susțin ipoteza nulă H_0.

Partea experimentală

Experimentele au fost efectuate utilizând solvenți de puritate analitică (Chimopar, București) plăci gata preparate Sil G F_{254} (20x20 cm) furnizate de firma Macherey-Nagel, rutin și hiperozid, ca substanțe etalon (firma Roth). S-au preparat soluții etalon de hiperozid (5,4 mg/L) și rutin (5,0 mg/mL) în metanol. Din soluțiile astfel preparate s-au aplicat, cu un aplicator automat (Desaga, Germania), spoturi de volume diferite (1-10μL). Plăcile au fost developate cu sistemul de solvenți: acetat de etil - acid formic - metanol - apă (9/0, 5/0, 5/1,5 v/v, faza superioară), în cameră normală, nesaturată.

Măsurările fotodensitometrice s-au efectuat prin absorbție-reflexie la 260 nm cu ajutorul unui fotodensitometru Shimadzu CS-9000 cu dublu fascicol și sistem de baleiaj în zig-zag.

Funcțiile de calibrare au fost obținute prin reprezentarea ariilor picurilor în funcție de concentrație. Parametrii de regresie au fost calculați prin metoda celor mai mici pătrate obișnuită.

Rezultatele obținute pentru calibrarea rutinului și a hiperozidului folosind două probe (măsurate de câte trei ori) pentru fiecare din cele zece concentrații sunt arătate în tabelul 1.

Tabelul 1

DATELE DE CALIBRARE OBȚINUTE PRIN FOTODENSITOMETRAREA SPOTURILOOR CORESPUNZĂTOARE SOLUȚIILOR STANDARD DE RUTIN ȘI HIPEROZID

Concentrația, c_i, μg/spot		Aria picurilor, impulsuri					
Rutin	Hiperozid	Rutin			Hiperozid		
0,5	0,54	21732 21780	19035 19894	21361 19947	33603 26535	32897 27312	34639 26688
1,0	1,08	42312 41168	42076 40855	41605 40544	48905 50541	48493 50993	49823 51170
1,5	1,62	56728 56295	57315 56036	58048 56203	69444 68088	68700 69234	69757 68925
2,0	2,16	71136 72320	71672 73463	71059 75326	82501 85036	82974 84556	84097 85797
2,5	2,70	84411 85995	83355 86070	85326 86591	100235 98251	101567 100971	101481 99301
3,0	3,24	95972 97472	95479 97394	95854 97448	106378 111577	128374 109649	107344 108585
3,5	3,78	109573 108783	109294 107391	108757 107758	122905 124515	122005 121131	124080 124203
4,0	4,32	116441 118308	117061 118851	116981 118611	139617 133479	137255 136602	137939 136843
4,5	4,86	127621 127682	126877 123799	126870 127633	150638 152997	153546 154079	154418 155303
5,0	5,40	136996 138170	136693 140441	137053 138198	167240 168296	168650 170114	172833 169832

Rezultate şi discuţii

Din rezultatele prezentate în tabelul 2 se observă uşor că în cazul rutinului funcţia de calibrare nu îndeplineşte condiţiile de calitate deoarece F calculat (115,53) pentru un nivel de seminificaţie α=0,05 şi un număr de grade de libertate de 8 şi respectiv 50 este cu mult mai mare decât valoarea tabelată egală în aceste condiţii cu 2,47. În schimb, în cazul hiperozidului pentru acelaşi număr de determinări şi practic în aceleaşi condiţii, caracteristicile de performanţă privind liniaritatea funcţiei de calibrare sunt îndeplinite, deoarece valoarea tabelată (2,47) este mai mare decât valoarea F calculată egală cu 1,23.

Tabelul 2

REZULTATELE STATISTICE PRIVIND FUNCŢIA DE CALIBRARE ÎN VEDEREA DETERMINĂRII RUTINULUI ŞI HIPEROZIDULUI DIN PLANTE

Compus	Sursa de variaţie	Gradele de libertate	Suma pătratelor SS	Media pătratelor MSS	Valoarea statisticii F
rutin	regresie	1	78452867072	78452867072	115,53
	abatere de la regresie	8	1232977920	154122240	
	eroare pură	50	66698588	1333972	
	totală	59	79752552448		
hiperozid	regresie	1	107290337280	107290337280	1,23
	abatere de la regresie	8	1751172864	218896608	
	eroare pură	50	8912264192	178245280	
	totală	59	117953683456		
rutin*	regresie	1	26904936448	26904936448	1,86
	abatere de la regresie	8	69995744	8749468	
	eroare pură	20	93288424	4664421	
	totală	29	27068219392		

* rezultatele pentru datele din tabelul 3

Luând în considerare rezultatele obţinute, precum şi graficele celor două drepte de calibrare prezentate în figura 1 şi respectiv în figura 2, s-a reconsiderat calibrarea în cazul rutinului pentru un domeniu de concentraţie mai restrâns (0,25-2,25 µg/spot). În acest caz a fost necesară o diluare a soluţiei iniţiale de rutin în raport de 1:2. Datele de calibrare sunt prezentate în tabelul 3.

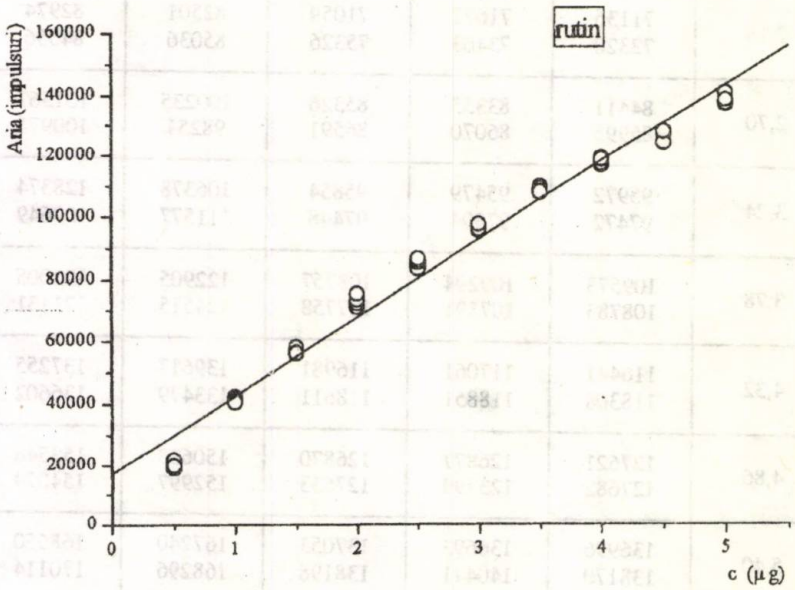


Fig. 1. Dreapta de regresie privind calibrarea rutinului pentru datele din tabelul 1

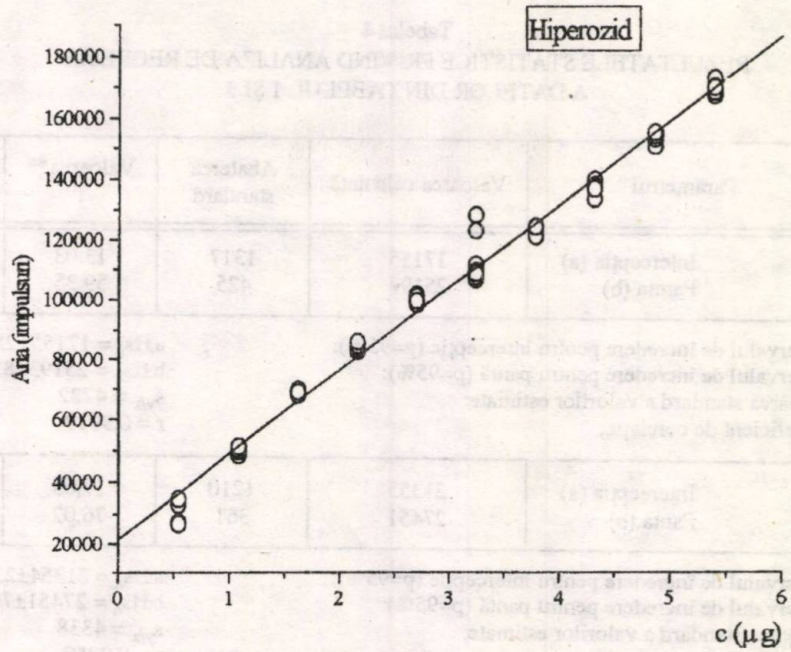


Fig. 2. Dreapta de regresie privind calibrarea hiperozidului pentru datele din tabelul 1

Tabelul 3

DATELE DE CALIBRARE PRIVIND DETERMINAREA RUTINULUI PENTRU UN DOMENIU DE CONCENTRAȚIE MAI RESTRÂNS (0,25-2,25 µg/spot)

Concentrația, µg/spot	Aria picurilor, impulsuri
0,25	15034, 15381, 15515
0,50	22667, 23572, 22833
0,75	39542, 36519, 39578
1,00	44465, 45519, 45691
1,25	61631, 60717, 50773
1,50	68463, 66864, 67852
1,75	80196, 79610, 78220
2,00	89236, 88976, 89027
2,25	100876, 97157, 98635
2,50	105578, 107311, 107787

Rezultatele statistice obținute pentru datele din tabelul 3 sunt prezentate, de asemenea, în tabelul 2. Deoarece F calculat pentru un nivel de semnificație α=0,05 și 8 respectiv 20 grade de libertate (1,87) este mai mic decât valoarea critică tabelată în aceleași condiții statistice (2,57), ilustrează faptul că în acest caz condițiile privind liniaritatea dreptei de calibrare pentru rutin sunt îndeplinite.

Tabelul 4

REZULTATELE STATISTICE PRIVIND ANALIZA DE REGRESIE A DATELOR DIN TABELUL 1 ŞI 3

Compusul	Parametrul	Valoarea calculată	Abaterea standard	Valoarea** T	Nivelul de probabilitate
Rutin	Intercepţia (a) Pamta (b)	17155 25193	1317 425	13.03 59,35	0.00000 0.00000
	Intervalul de încredere pentru intercepţie (p=95%): Intervalul de încredere pentru pantă (p=95%): Eroarea standard a valorilor estimate: Coeficient de corelaţie:			$a \pm ts_a = 17155 \pm 2581$ $b \pm ts_b = 25193 \pm 833$ $s_{y/x} = 4722$ $r = 0,9919$	
Hiperozid	Intercepţia (a) Panta (b)	21355 27451	1210 361	17,65 76,02	0,00000 0,00000
	Intervalul de încredere pentru intercepţie (p=95%): Intervalul de încredere pentru pantă (p=95%): Eroarea standard a valorilor estimate: Coeficient de corelaţie:			$a \pm ts_a = 21354 \pm 2372$ $b \pm ts_b = 27451 \pm 708$ $s_{y/x} = 4338$ $r = 0,9950$	
Rutin*	Intercepţia (a) Panta (b)	4830 41705	952 614	5,07 67,92	0.00002 0.00000
	Intervalul de încredere pentru intercepţie (p=95%): Intervalul de încredere pentru pantă (p=95%): Eroarea standard a valorilor estimate: Coeficient de corelaţie:			$a \pm ts_a = 4830 \pm 1866$ $b \pm ts_b = 41705 \pm 1203$ $s_{y/x} = 2415$ $r = 0,9970$	

* rezultatele corespunzătoare domeniului de concentraţie restrâns;
** parametrul / abatere standard.

Datele statistice din tabelul 4 referitoare la seminificaţia parametrilor de regresie arată că probabilitatea de a se accepta ipoteza H_0 privind intercepţia şi panta fiecăreia dintre dreptele de regresie obţinute este practic zero (ultima coloană). Trebuie remarcat, că, practic, diferenţa dintre coeficienţii de corelaţie este nesemnificativă, deşi datele obţinute în vederea determinării rutinului, în primul caz, nu satisfac condiţia de calitate privind dreapta de calibrare.

Concluzii

Analiza varianţei (ANOVA) a fost aplicată pentru testarea liniarităţii dreptei de calibrare obţinută pentru rutin şi hiperozid în vederea determinării acestora din plante. S-a arătat că, în cazul hiperozidului, linearitatea se păstrează pe un domeniu de concentraţie mai larg, iar în cazul rutinului numai pe un domeniu de concentraţie mai îngust. Rezultă, deci, că regresia lineară apare ca o metodă optimă pentru determinarea cantitativă a celor doi compuşi prin cromatografia pe strat subţire.

Trebuie subliniat însă că, pentru cazurile în care condiţia de liniaritate nu este îndeplinită, regresia liniară obişnuită nu constituie alegerea cea mai potrivită pentru calcularea concentraţiei necunoscute. În asemenea situaţii regresia polinomială, modelele neliniare sau mai ales metodele de regresie robustă, sunt cele mai indicate alternative [12-14].

Bibliografie

1. MILLER, J.C. şi MILLER, J.M., Analyst, **113**, 1988, p. 1351
2. MILLER, J.C. şi MILLER, J.M., Analyst, **116**, 1991, p. 3
3. MILLER, J.N., Analyst, **118**, 1993, p. 455
4. SÂRBU, C., Anal. Lett., **28**, 1995, p. 2077
5. SÂRBU, C. şi LITEANU, V., Rev. Chim. (Bucureşti), **46**, 1995, p. 674
6. POP, F.H., SÂRBU, C., Anal. Chem., 68, 1996
7. *** Analytical Methods Committee, Analyst, **113**, 1988, p. 1469

8. *** Analytical Methods Committee, Analyst, **119**, 1994, p. 2363
9. PASSING, H. şi BABLOK, W.J., Clin. Chem.Clin.Biochem., **22**, 1984, p. 431
10. HARTMANN, C., SMEYERS-VERBEKE, J. şi MASSART, D.L., Analusis, **21**, 1993, p. 125
11. MASSART, D.L., Trends Anal. Chem., **7**, 1988, p. 157
12. KOSCIELNIAK, P., Anal. Chim. Acta., **278**, 1993, p. 177
13. XIE, Y.L., LIANG, Y.Z., JIANG, J.H. şi YU, R.Q., Anal. Chem. Acta, **313**, 1995, p. 185
14. WOLTERS, R. şi KATEMAN, G., J.Chemon.., **3**, 1989, p. 329

Intrat în redacţie: 27.II.1996

Recenzie

BRETT KYLE : Successfull Industrial Experimentation

(Reuşita experimentării industriale), Ed. VCH Publishers, Inc., New York, Weinheim, Cambridge, 1995, XIV + 139 p.

Lucrarea este un ghid introductiv pentru perfecţionarea proceselor şi produselor prin utilizarea unor tehnici de calitate simple şi metodologii de design experimental. Autorul insistă asupra bazelor fundamentale de apropiere a logicii experimentale de problema rezolvării şi a încorporării analizei statistice. Toate tehnicile rezultate în volum au fost aplicate într-o mare varietate de cazuri individuale din industrie.

Cheia seturilor de instrucţiuni a fost completată/lămurită pentru a uşura rezolvarea unor probleme de la simplu la complex, pas cu pas, ca o "carte de bucate", cât şi pentru a demonstra diversele tehnici utilizate cu diferite scheme-bloc. După cum avertizează autorul, ghidul vine în sprijinul acelora care se ocupă de performanţa unor experimente, dar nu au înclinaţii pentru a deveni statisticieni. În acest sens, textul cărţii reprezintă un mediu ideal pentru introducerea şi explicarea unei terminologii de bază pentru înţelegerea statisticilor descriptive şi diferenţiale.

Lucrarea este împărţită în nouă capitole. Primul capitol, introductiv, se referă la conducerea şi la stadiile experimentării. Al doilea capitol se referă la pregătirea datelor - schema procesului tehnologic şi construcţia acestuia. Capitolul al treilea se ocupă de colectarea datelor. Capitolul al patrulea are ca subiect graficele lui Pareto Vilfredo (economist italian din secolul al XIX-lea). Capitolul al cincilea analizează cauza şi efectul diagramelor introduse pentru prima dată în anii '50 de profesorul Kaoru Ishikawa. Capitolul al şaselea cuprinde o introducere sumară a cititorului în statisticile primare/de bază. Capitolul al şaptelea tratează despre analiza schimbării (Analysis of Variance sau tehnica ANOVA). Capitolul al optulea şi al nouălea indică metodele de sortare şi aplicarea ANOVA pentru sortarea datelor experimentale.

Lucrarea se încheie cu cinci anexe: A - glosar de termeni întâlniţi în text; B - reţeaua comună de două şi trei nivele ortogonală; C - modele amestecate pentru reţele ortogonale comune; D - tabele de distribuţie; E - referinţe bibliografice.

Un index alfabetic facilitează studierea lucrării.

Lucrarea cuprinde un mare număr de figuri, tabele şi grafice şi se adresează chimiştilor, biologilor, inginerilor, tehnicienilor, designerilor de sisteme şi controlorilor de operaţii şi control de calitate.

C.-A. Cociaşu

GHEORGHE BEIZADEA
OANA IOACHIMESCU

Influența temperaturii asupra comportării sulfatului de cadmiu ca inhibitor al coroziunii aluminiului în medii acide

C.Z.: 620.193

The paper studies the reduction of aluminium corrosion in acid solution, by adding the cadmium sulphate, by the technique of weight loss and potentiostatic polarization measurements. The results obtained by both methods probe the cadmium sulphate inhibiting efficiency, especially for higher temperatures.

Utilizarea în industria chimică a unei game diverse de utilaje confecționate din aluminiu impune curățarea chimică a acestora cu soluții de acid clorhidric, aditivate cu inhibitori de coroziune. Este cunoscut faptul că eficiența de curățare a acestor utilaje crește cu temperatura soluțiilor acide utilizate. De aceea, lucrarea de față își propune studierea efectului temperaturii asupra eficienței de reducere a coroziunii de către inhibitorul sulfat de cadmiu adăugat, în diverse concentrații, soluției de acid clorhidric 1 m [1]. Metodele de evaluare a acestei eficiențe de inhibiție sunt: tehnica pierderilor în greutate și măsurătorile de polarizare potențiostatică.

Partea experimentală

Teste de pierderi în greutate

Materialul supus testării a fost aluminiu de puritate 99,5%, din care s-au confecționat probe de dimensiuni 25x20x2 mm. Înainte de testare, probele au fost șlefuite pe hârtie metalografică, spălate cu apă distilată și acetonă și uscate în exicator. Soluțiile de testare au fost HCl 1m ca atare și aditivat cu sulfat de cadmiu în concentrațiile: $1x10^{-4}$m, $5x10^{-4}$m, $1x10^{-3}$m, $5x10^{-3}$m, $1x10^{-2}$m și $5x10^{-2}$m. Temperaturile de lucru au fost 25°, 30°, 40°, 50° și 60°C.

Pierderea în greutate a probelor a fost determinată după un timp de contact cu mediul corosiv de 24 h. După testare, probele au fost curățate de produșii de coroziune și spălate cu apă distilată și acetonă.

Măsurători de polarizare

Pentru trasarea curbelor de polarizare potențiostatică s-a utilizat un montaj potențiostatic clasic, cu o celulă electrolitică de capacitate 500 ml, electrodul de lucru confecționat din aluminiu de suprafață circa 4 cm^2, contraelectrodul de platină și electrodul de referință de calomel saturat. Înaintea fiecărei măsurători, electrodul de lucru a fost imersat în soluția de testare circa o oră, pentru determinarea potențialului de stare staționară. Potențialul a fost imprimat electrodului în trepte de câte 20mV plecând de la -1,2V până la -0,7V, timpul pentru fiecare măsurătoare fiind de 15 min.

Electroliții utilizați au fost soluții de HCl 1m la care s-a adăugat sulfat de cadmiu în concentrațiile menționate la paragraful anterior. Temperaturile de lucru au fost de 25°, 30°, 40°, 50° și 60°C.

Rezultate și discuții

În tabelul 1 sunt prezentate valorile eficienței de inhibiție pentru Al 99,5%, estimate din pierderile în greutate, după menținerea în mediul corosiv timp de 24 h.

Ing. GHEORGHE BEIZADEA și chim. OANA IOACHIMESCU, Academia Română, Institutul de Chimie-Fizică "I.Gh.Murgulescu", București

Tabelul 1

VALORILE EFICIENȚEI DE INHIBIȚIE (%) PENTRU ALUMINIU ÎN SOLUȚIA HCl 1m ADITIVATĂ CU SULFAT DE CADMIU LA DIFERITE TEMPERATURI DE LUCRU

Temperatura, °C / Concentrație $CdSO_4$	Eficiența de inhibiție, %				
	25	30	40	50	60
$1x10^{-4}$m	20,92	38,20	69,50	85,30	93,30
$5x10^{-4}$m	34,98	50,00	78,20	88,40	94,90
$1x10^{-3}$m	44,86	68,30	77,80	90,50	96,80
$5x10^{-3}$m	65,01	59,80	78,20	86,20	93,00
$1x10^{-2}$m	43,83	49,50	64,10	78,90	87,80
$5x10^{-2}$m	-	-	-	-	-

Pentru întreaga gamă de temperaturi studiate se remarcă acțiunea de inhibare a coroziunii de către sulfatul de cadmiu. Această acțiune este datorată controlului pe care sulfatul de cadmiu îl exercită asupra vitezei reacției catodice; cadmiul metalic se depune pe suprafața aluminiului îndepărtând ionii H^+ din zonă [2].

Se remarcă, de asemenea, dependența vitezei de coroziune de concentrația inhibitorului, pentru toate temperaturile testate. Acțiunea sulfatului de cadmiu se intensifică de la concentrația de $1x10^{-4}$m către o valoare maximă, atinsă în domeniul de $5x10^{-4}$m - $5x10^{-3}$m, pentru ca apoi să scadă odată cu creșterea ulterioară a concentrației de sulfat de cadmiu. La concentrația cea mai mare se observă chiar un efect de accelerare a coroziunii [3]. Această reducere a eficienței de inhibare, odată cu creșterea concentrației peste o anumită valoare, este atribuită acumulării dezordonate a cadmiului metalic pe suprafața aluminiului.

Testele gravimetrice relevă dependența eficienței de inhibiție de creșterea temperaturii. Conform ecuației Arrhenius, viteza unei reacții chimice crește exponențial cu temperatura. Viteza reacțiilor chimice cu energie de activare mare crește mai rapid odată cu creșterea temperaturii decât cea a reacțiilor chimice cu energie de activare mică. Energia de activare a reacției de coroziune a aluminiului în absența inhibitorului este mai mare decât în soluțiile inhibate. De aceea, viteza de coroziune în absența sulfatului de cadmiu crește mai puternic, odată cu creșterea temperaturii, decât viteza de coroziune în prezența sa [4,5].

Într-adevăr, datele de pierdere în greutate prezentate în tabelul 1 relevă o creștere a valorilor pentru eficiența de inhibiție de la o medie de 48,6% la 25°C la 78,06% la 40°C și 95% la 60°C.

Figura 1 prezintă, în sinteză, efectul combinat al concentrației sulfatului de cadmiu și al temperaturii asupra eficienței de inhibiție a coroziunii aluminiului în soluții HCl 1m.

Curbele de polarizare potențiostatică trasate pentru aluminiu în soluții de HCl 1m, conținând concentrațiile de sulfat de cadmiu menționate, la temperaturile de 25°, 30°, 40°, 50°C, confirmă efectul creșterii temperaturii de lucru atât asupra vitezelor de coroziune, cât și asupra calităților de inhibitor ale sulfatului de cadmiu (fig. 2-7).

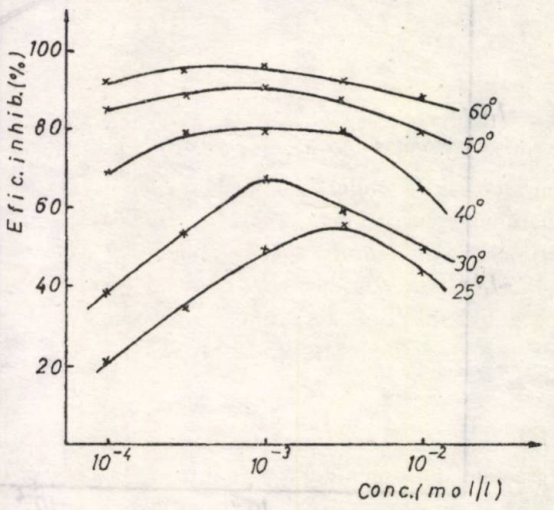


Fig. 1. Efectul concentrației sulfatului de cadmiu și al temperaturii soluției de acid clorhidric asupra eficienței de inhibiție

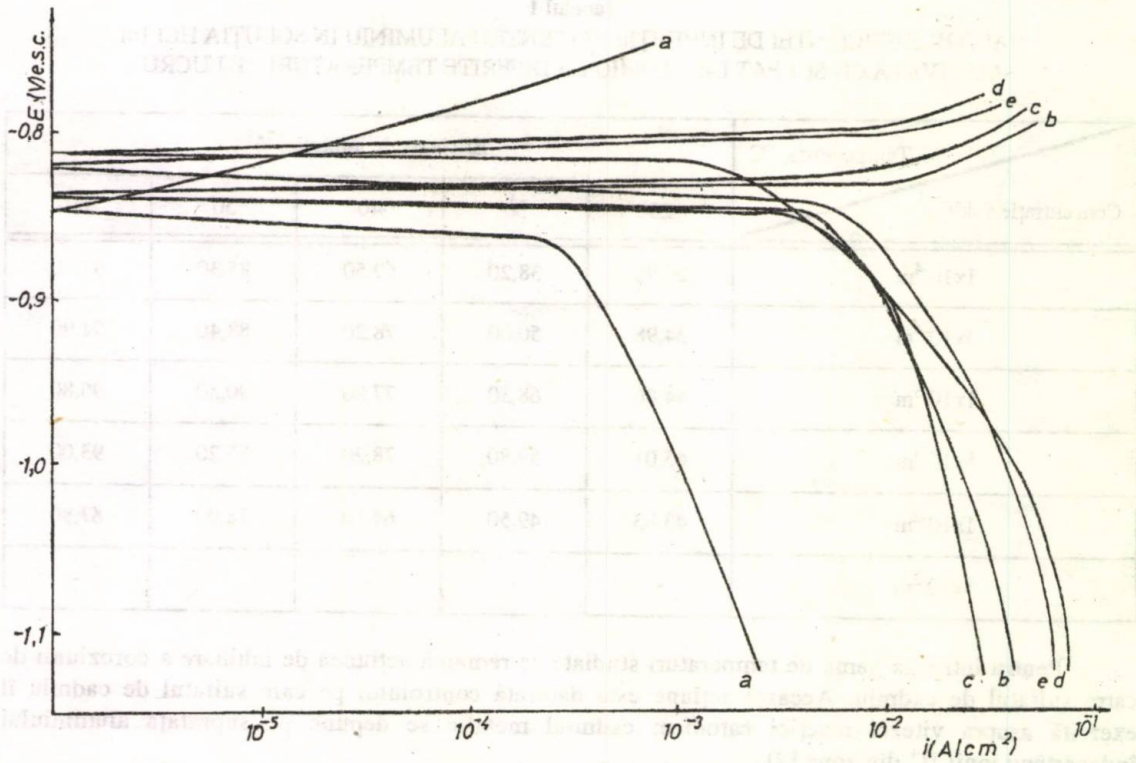


Fig. 2. Curbele de polarizare potențiostatică pentru aluminiu în soluția HCl 1 m fără inhibitor la 25°C (a); 30°C (b); 40°C (c); 50°C (d) și 60°C (e)

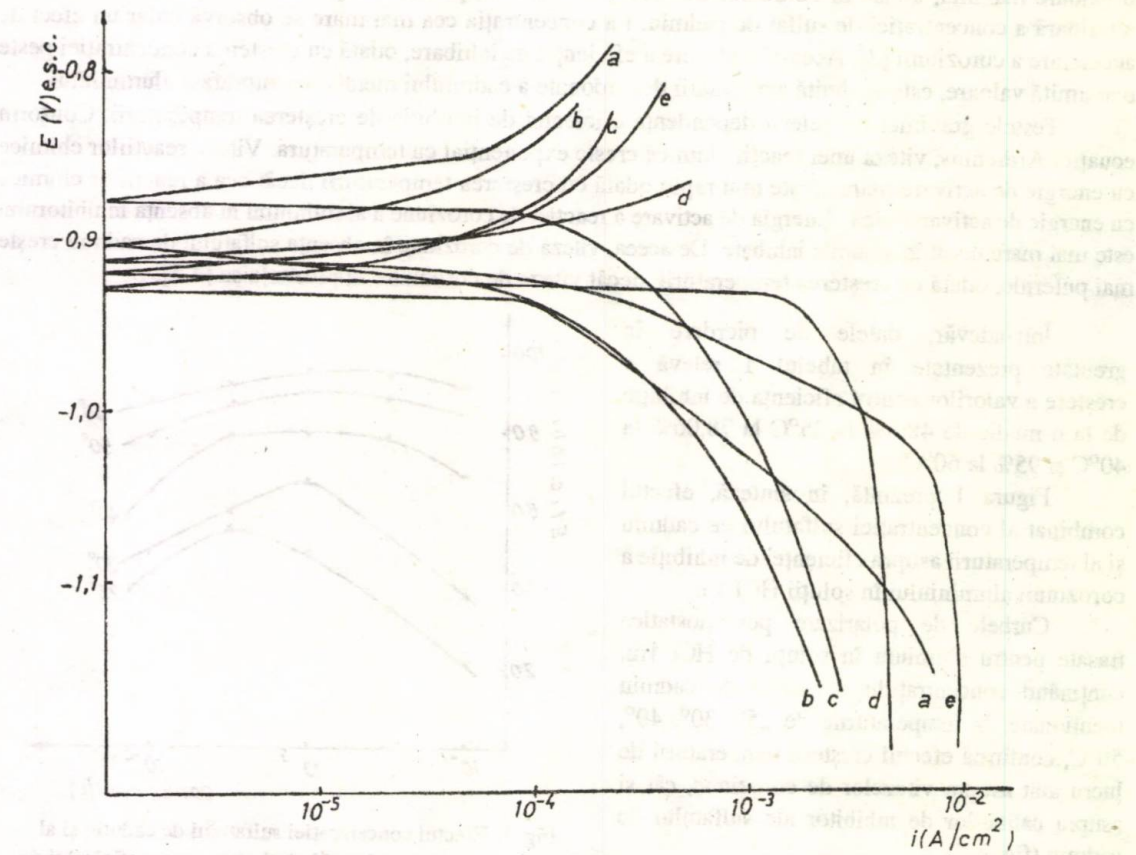


Fig. 3. Curbele de polarizare potențiostatică pentru aluminiu în soluția HCl 1m + $CdSO_4$ $1x10^{-4}$m, la 25°C (a); 30°C (b); 40°C (c); 50°C (d) și 60°C (e)

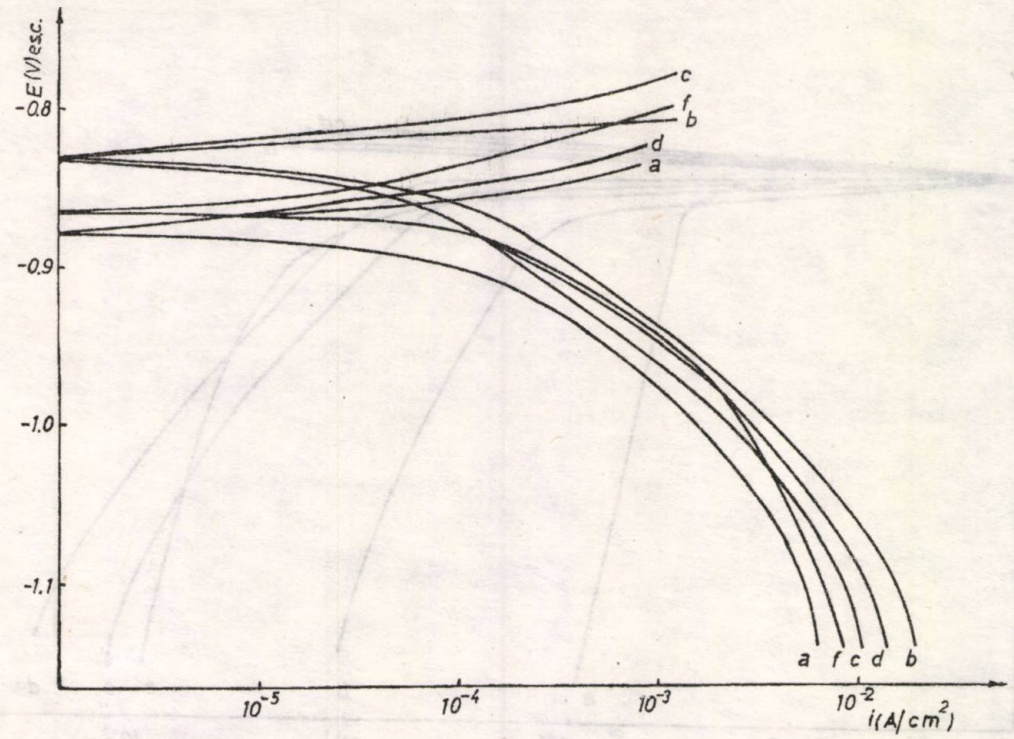


Fig. 4. Curbele de polarizare potențiostatică pentru aluminiu în soluția HCl 1m + $CdSO_4$ $5x10^{-4}$m, la 25°C (a); 30°C (b); 40°C (c); 50°C (d) și 60°C (e)

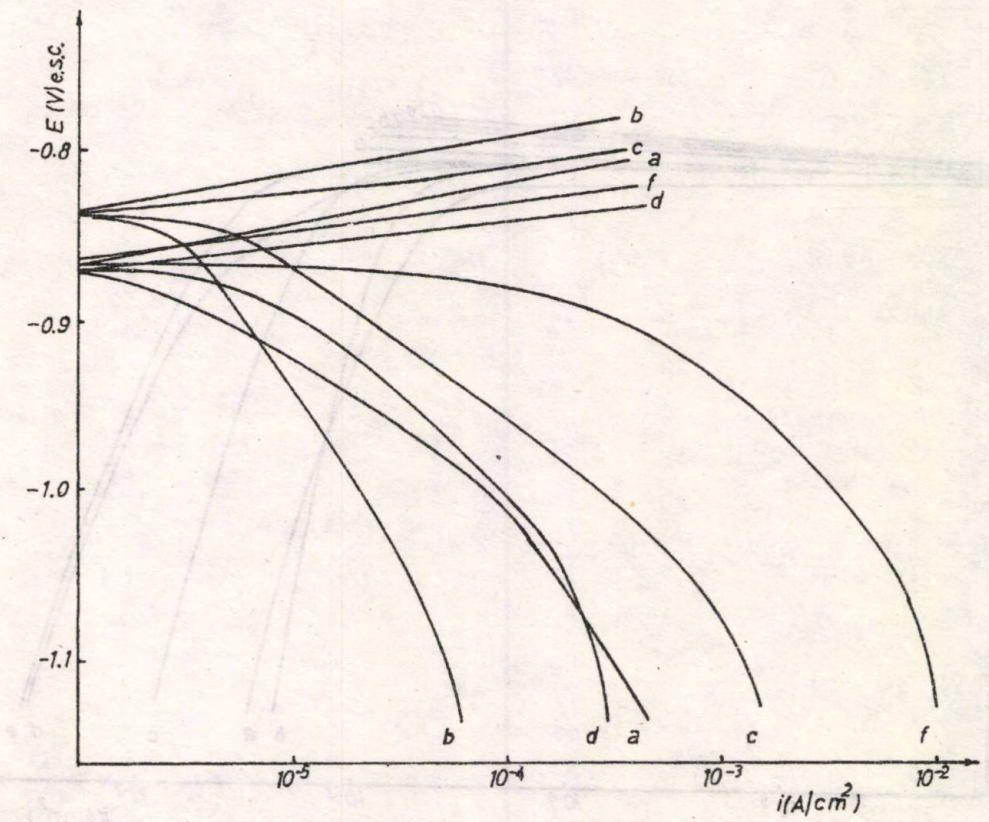


Fig. 5. Curbele de polarizare potențiostatică pentru aluminiu în soluția HCl 1m + $CdSO_4$ $1x10^{-3}$m, la 25°C (a); 30°C (b); 40°C (c); 50°C (d) și 60°C (e)

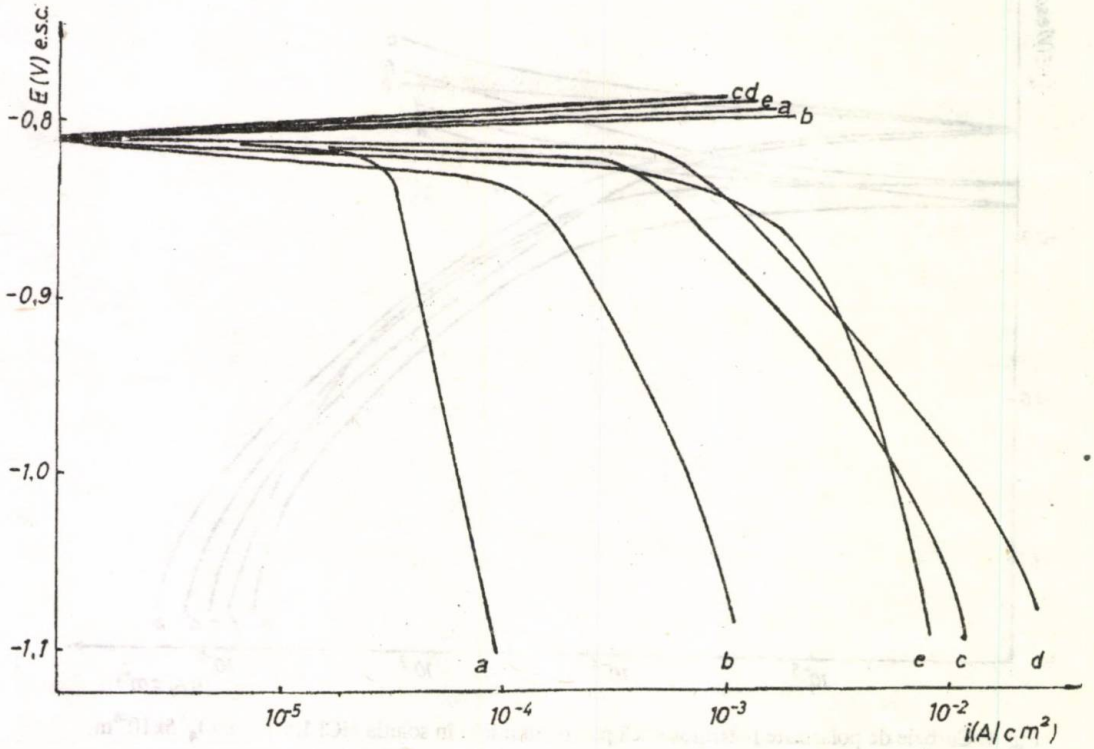


Fig. 6. Curbele de polarizare potențiostatică pentru aluminiu în soluția HCl 1m + $CdSO_4$ $5x10^{-3}$m, la 25°C (a); 30°C (b); 40°C (c); 50°C (d) și 60°C (e)

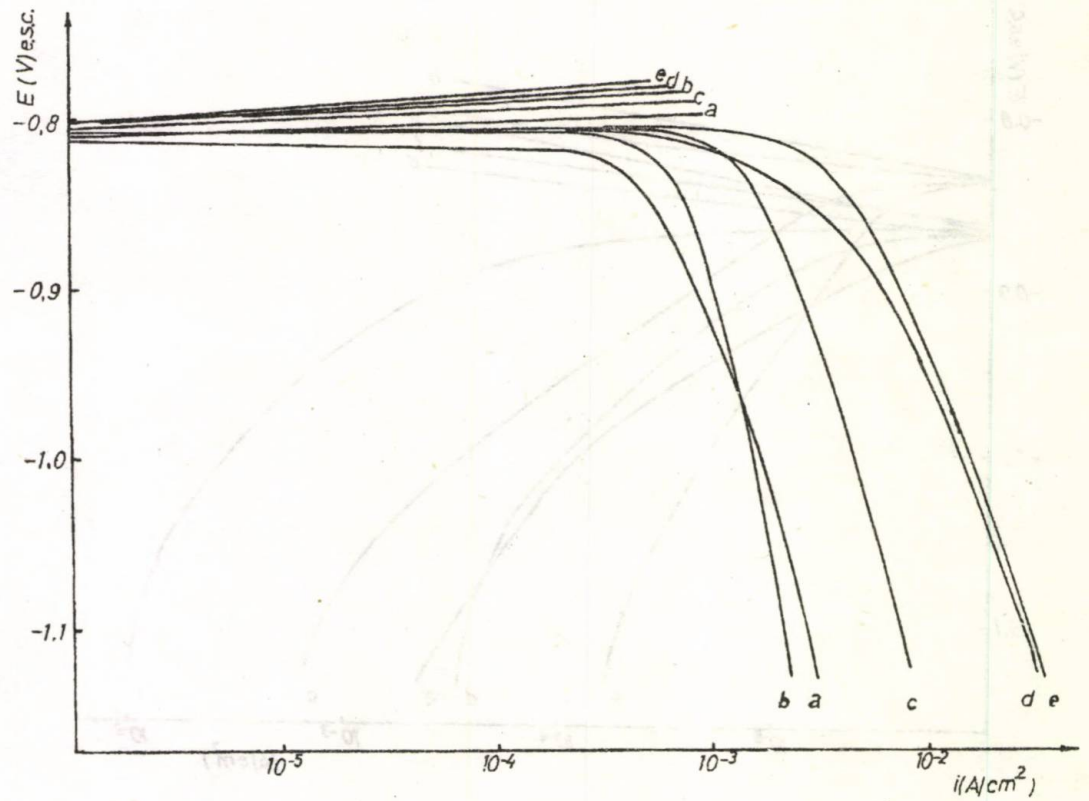


Fig. 7. Curbele de polarizare potențiostatică pentru aluminiu în soluția HCl 1m + $CdSO_4$ $1x10^{-2}$m, la 25°C (a); 30°C (b); 40°C (c); 50°C (d) și 60°C (e)

Se remarcă o creştere puternică a valorilor curentului de schimb odată cu creşterea temperaturii, pentru aceeaşi concentraţie de sulfat de cadmiu. Se confirmă, de asemenea, că, pentru orice temperatură de lucru, există domeniul optim de concentraţie a sulfatului de cadmiu cuprins între $5x10^{-4}$m şi $5x10^{-3}$m, pentru care efectul de inhibare a coroziunii aluminiului este maxim.

Concluzii

Sulfatul de cadmiu este un inhibitor eficient al coroziunii aluminiului în soluţii de acid clorhidric.

Eficienţa de inhibiţie creşte odată cu concentraţia sulfatului de cadmiu până la o valoare critică, după care scade, iar inhibitorul devine un catalizator al procesului de coroziune.

Eficienţa de inhibiţie creşte odată cu temperatura soluţiei de acid clorhidric, atingând valori maxime la 60°C şi în domeniul de concentraţie a sulfatului de cadmiu cuprins între $5x10^{-4}$ şi $5x10^{-3}$ m.

Bibliografie

1. EVANS, U.R., The Corrosion and Oxidation of Metals, Edward Arnold Publishers Ltd., 1960, p. 319
2. SHETH, K.G. şi ROMACHAR, T.L., Corr.Prevention Control, **9**, 1962, p. 5
3. CAI, Q.H., SHAN, Y.K., LU, B. şi YUAN, X.H., Corrosion, **49**, 1993, p. 486
4. AL-SUHIBANI, A., Corr.Prevention Control, **36**, 1982, p. 71
5. ATKINS, P.W., Physical Chemistry, 2-nd Ed. (New York, N.Y.Oxford University Press, 1982), p. 354

Intrat în redacţie : 28. XI. 1995

Anunţ

A XXIII-a Sesiune de Comunicări Ştiinţifice

8-10 octombrie 1997
Căciulata - Vâlcea

Organizatori :

S.C. Oltchim S.A., Rm.Vâlcea, Centrul de Cercetări

Societatea de Chimie din România

Academia Română, Secţia Ştiinţe Chimice

• • •

Tematica :

1. **Chimie şi tehnologie organică**
2. **Chimie şi tehnologie anorganică**
3. **Chimia şi tehnologia polimerilor**
4. **Inginerie chimică**
5. **Protecţia mediului**

Informaţii utile:
talonul de participare şi *rezumatul* vor fi trimise până la data de 31 august 1997 pe adresa :

Ing. Paula Iuhas
Centrul de Cercetări Oltchim
Str. Uzinei nr. 1, cod 1000, Râmnicu Vâlcea
Telefax : 050 / 73 36 09

Informaţii suplimentare : telefon 050 / 73 61 01 - 5 interior 1875

Scurte comunicări

DOINA MACOCINSCHI, CONSTANTIN CIOBANU, IOAN BESTIUC, ELENA COSTEA, MONICA LEANCA

Reacția necatalitică a acidului salicilic cu carbonatul de etilenă

Reacția acidului salicilic cu carbonatul de etilenă presupune studiul reactivității carbonatului de etilenă la cele două grupări funcționale ale acidului salicilic.

În ceea ce privește -OH fenolic, carbonatul de etilenă reacționează relativ ușor și cu randamente mari, în general în condiții de cataliză alcalină (carbonat de potasiu). Astfel, din reacția β-naftolului cu carbonatul de etilenă se obține eterhidroxietilat [1].

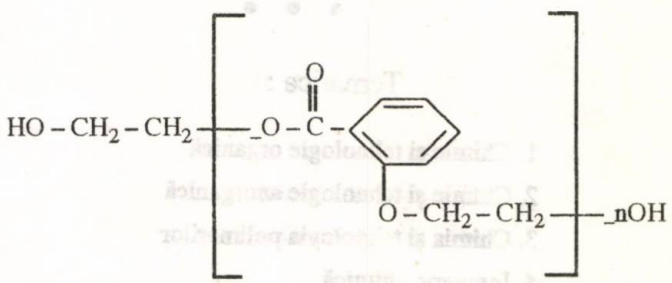
În aceeași ordine de idei, tot reacție pe OH fenolic, se poate menționa și reacția carbonatului de etilenă cu bisfenol A, cu obținere de derivați de felul HO z CMe_2 z OCH_2CH_2OH și $HOCH_2CH_2O$ z CMe_2 z OCH_2CH_2OH, unde z = p-C_6H_4, la temperatura ≤ 275°C și vid controlat, urmată de hidroliză [2].

La gruparea –COOH pe inelul aromatic, reacția cu carbonatul de etilenă are loc la temperaturi > 200°C și presiune redusă, cu formare de poliesteri-polieteri-policarbonați. Din reacțiile acizilor benzoic [3], tereftalic, izoftalic și naftalendicarboxilic [4,5] cu carbonatul de etilenă în prezența catalizatorilor aminici de felul săruri cuaternare de amoniu, diamine, derivați N-alchilici de piperazină și N-alchilici de piridină se formează cu deschidere de ciclu, polimeri din clasa poliesterilor.

În același sens se poate aminti reacția anhidridei ftalice cu carbonatul de etilenă la 200°C, 170 torr și în prezență de Bu_3N, [6]. Reacția din urmă a fost studiată în diferiți solvenți și s-a determinat că viteza este mult mai mare în solvenți aprotici [7].

În literatură este dată reacția celor două grupări funcționale, –COOH și –OH fenolic, pe inele aromatice diferite cu carbonat de etilenă la 100°C timp de o oră în prezența apei, cu formare de acid 2-(2-hidroxietoxi)-2'-bisfenilcarboxilic din 2,2'-bifenillactona [8].

Din reacția catalizată bazic, (carbonat de sodiu și potasiu) dintre acid salicilic și carbonat de etilenă [9], se obțin oligomeri cu structura:



Lucrarea de față își propune studiul reacției carbonatului de etilenă la cele două grupări funcționale ale acidului salicilic, în condiții necatalitice.

Partea experimentală

Materiale

Acidul salicilic de puritate 99% (p.t.=158-160°C) și carbonatul de etilenă (p.t.=35°C) care a fost purificat prin recristalizare din apă.

Ing. DOINA MACOCINSCHI, dr.chim. CONSTANTIN CIOBANU, chim. IOAN BESTIUC, mat. ELENA COSTEA și chim. MONICA LEANCA, Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni", Iași

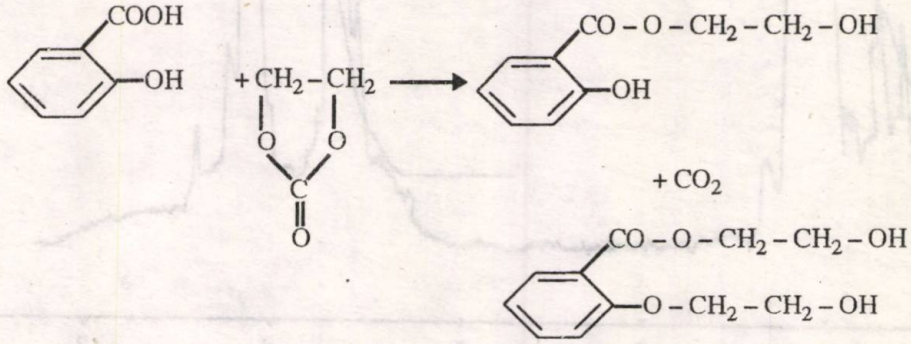
Sinteza s-a executat în microautoclavă la temperatură de 200°C și presiune de 50 atm., timp de 90h, la un raport molar 1:2, acid salicilic: carbonat de etilenă.

Prelucrarea produsului de sinteză s-a făcut prin spălare cu apă, în vederea îndepărtării reactivilor nereacționați și apoi uscare sub vid la 40°C.

Caracterizarea s-a făcut prin spectroscopie IR (Specord M 80 Carl Zeis) H-NMR (Jeol 60 MHz, High Resolution NMR, instrument de tipul C 60 HL utilizând tetrametil silan ca standard intern) termogravimetrie (aparatul derivatograf Paulik-Paulik-Erden, MOM Budapesta, cu α-Al_2O_3 material de referință) și cromatografie lichidă de înaltă presiune (HPLC).

Rezultate și discuții

Reacția acidului salicilic cu carbonatul de etilenă, duce în condiții de presiune ridicată, datorită CO_2 degajat și a temperaturii de 200°C, în principal, la esterul acidului salicilic, secundar obținându-se și ester-eterul:



Produsul de reacție a fost prelucrat și analizat în vederea caracterizării. Analiza spectrală IR relevă benzile de absorbție caracteristice legăturii -CH_2-O-CO- la 1200-1250 cm^{-1} și Ph-COO- la 1250-1270 cm^{-1} și 1100-1150 cm^{-1} și >CO la 1650-1700 cm^{-1}.

Celelalte absorbții aparțin structurilor aromatice și alifatice din structura esterului.

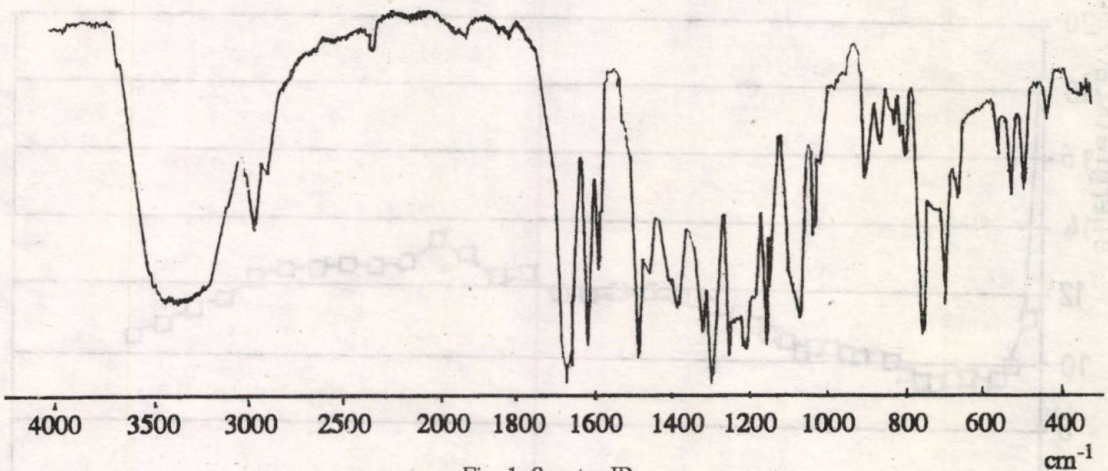


Fig. 1. Spectru IR

Pentru produsul de reacție s-a înregistrat spectru RMN în CCl_4, la 45°C. Din diagrama spectrală pot fi identificate semnalele caracteristice nucleului aromatic ortosubstituit (δ=6,7-8 ppm), gruparea etilenică (δ=3,8-4,7 ppm).

Analiza termogravimetrică, făcută în condițiile unei viteze de încălzire de 12°C/min și greutatea probei de 50 mg, până la temperatura de 600°C, scoate în evidență stabilitatea termică a esterului în regim dinamic, procesele de descompunere decurg în două trepte T_{max1}=215°C, T_{max2}=332°C. Datele obținute au fost prelucrate pe calculator utilizând metodele Coats-Redfern și Reich-Levi în vederea determinării ordinului de descompunere și a energiei de activare și, respectiv, variația energiei de activare în funcție de conversie. Valoarea energiei de activare este relativ scăzută (E_a=7143,128 cal/mol n=1,3).

Dependența energiei de activare (kcal/mol) în funcție de conversie este prezentată în figura 3.

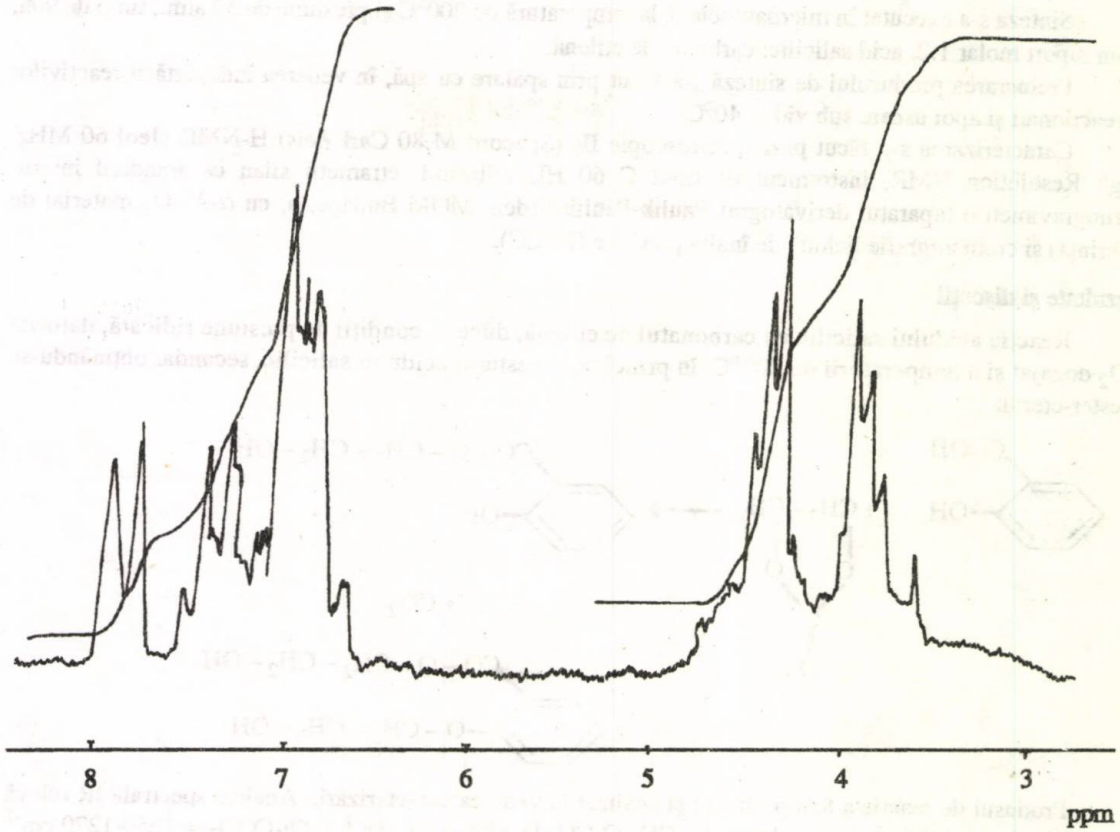


Fig. 2. Spectru RMN

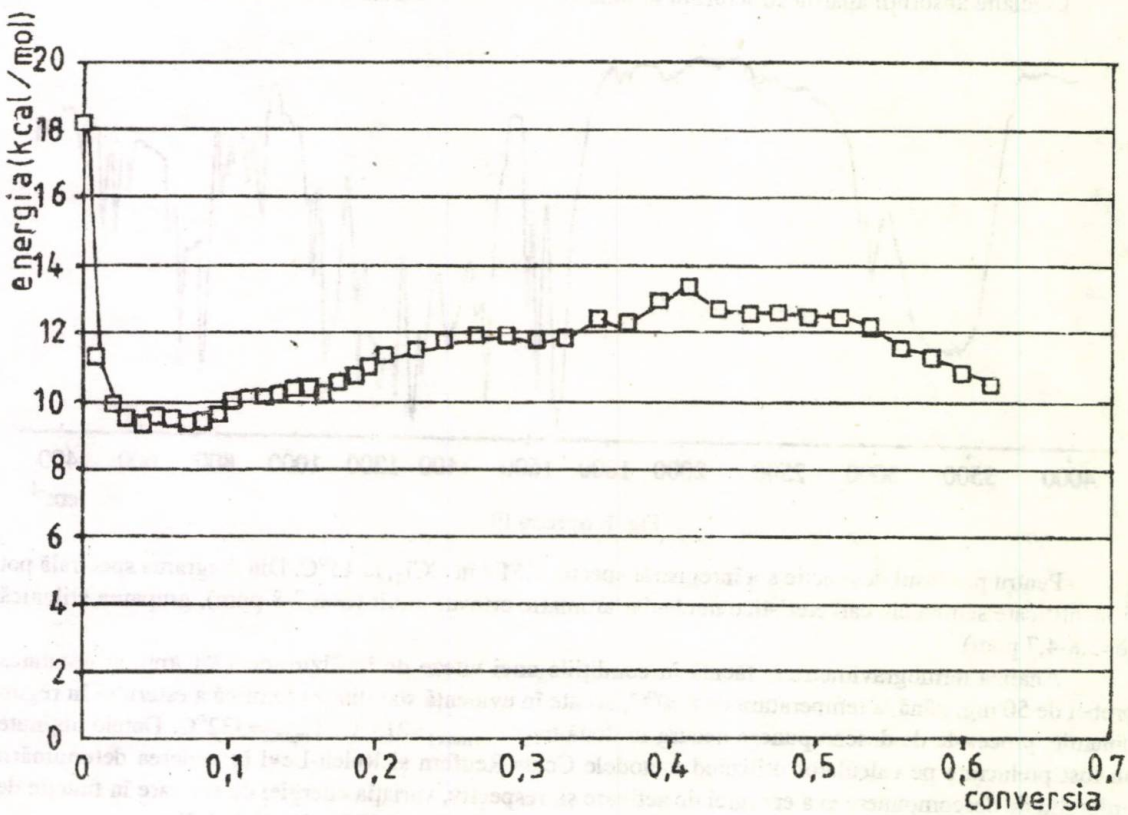


Fig. 3. Variația energiei de activare în funcție de conversie

Se observă în mod evident că valorile energiei de activare cad pe un domeniu de valori apropiate (10-12 kcal/mol).

Separarea, identificarea şi determinarea cantitativă a produsului de reacţie s-au realizat prin cromatografie de înaltă presiune (HPLC). Lichid-cromatograful utilizat este tip Beckman echipat cu un detector UV cu lungime de undă variabilă (model 166) şi un sistem de date Gold. Măsurătorile au fost efectuate la lungimea de undă λ = 280 - 320 nm. Coloana analitică folosită cu dimensiunile 4,6 mm x 25 cm a fost împachetată cu Ultrasphere Octyl 5 m. Faza mobilă a fost DMF, la o viteză de curgere de 0,7ml/min. Datele relevă existenţa esterului şi a eterului ca produşi majoritari de reacţie (ester 76% şi eter 19%).

În urma analizei elementare procentuale, valorile găsite pentru C, H şi respectiv O (prin diferenţă) C = 58,30; H = 5,62 şiO = 36,08 sunt apropiate de cele teoretice C = 59,34; H = 5,43 şi O = 35,23, ceea ce confirmă încă odată formarea, în principal, a esterului acidului salicilic cu carbonatul de etilenă.

Concluzii

În urma rezultatelor analizelor efectuate se pot trage concluziile: acidul salicilic a reacţionat în totalitate; produsul de reacţie principal este esterul acidului salicilic cu carbonat de etilenă; apare în mică masură eterul, ca urmare a reacţiei ce are loc la gruparea fenolică a acidului salicilic.

Bibliografie

1. CARLSON, W.W. şi CRETCHER, L.H., J. Am. Chem. Soc., **69**, 1947, p. 1955
2. *** C.A. **106**:103247x, 1987
3. DAVID, R., FAGERBURY, J. Macromol. Sci.-Chem., A**21**, nr. 2, 1984
4. *** C.A. **103**:124127m, 1985
5. *** C.A. **100**:58370b, 1989
6. *** C.A.**102**:167370g, 1985
7. *** C.A. **102**:221224c, 1985
8. *** C.A. **58**:8982a, 1963
9. MACOCINSCHI, D., CIOBANU, C., DRUTA, I., STOICA, Gh. şi LEANCA, M., Polymer Bulletin, 1993, (sub tipar)

Intrat în redacţie : 15.V.1995

MIHAI ZAMFIR

Procese metilante. I.

CZ: 577.1

This paper presents a classification of the methylative processes for the most specific metabolites of the lichens (i.e. the depsides and the depsidones). There are presented the methylative processes from the evolutionary perspectives of the lichenic metabolism various linkages, like the depside (depsidone)-polyols linkage are presented as a precursor for other linkages, like as tannin-saccharidic linkage or lignin-polysaccharide linkage. The depside and depsidone esteric linkages are presented and treated as a precursor of the peptidic linkage in the evolutionary processes of the transition from the ternary metabolism (C,H,O) to the quaternary metabolism (C,H,N,O).

În cadrul diferitelor etape de sinteză a multor compuși naturali intervin procese prin care se introduc în structurile respectivilor compuși grupe -CH_3, -CH_2- și, în general vorbind unități, C_1. Importanța unor asemenea procese este dincolo de oricare discuție și poate că cel mai relevant argument este participarea acestui tip de proces atât la metabolismul binar (C, H), cât și la cele ternare (C, H,O; C,H,N și C,H,S) ca și cele cuaternare (C,H,O,H) și superioare (cum ar fi C,H,O,N,S). În lumina acestui argument devine suficient de clară ideea că această manevră sintetică este una de o importanță foarte mare, practic neexistând vreun tip de metabolism în care asemenea proces de metilare să nu interfere. Faptul are desigur și semnificația importanței excepționale a fragmentului C_1, dar nu numai. Ceea ce trebuie subliniat în mod cu totul special este faptul că acest fenomen are pentru biosistemul, care se autostructurează, o greutate informațională de o valoare excepțională. Se poate afirma fără șanse de a greși prea mult (sau poate chiar de loc) un lucru destul de simplu: metilarea ca mijloc de control și dirijare a sintezei este un element de mare greutate al potențialului informațional al biosistemelor. Practic, putem afirma că metabolismul, oricare ar fi cel considerat, nu-și poate refuza conexiunea cu procesul metilării decât cu prețul unui blocaj, care în cele mai multe situații este fatal biosistemului care și-ar permite un asemenea tip de metabolism eliptic. Ceva mai mult, este posibil (și necesar) să fie considerat proces al metilării într-un mod cu mult mai larg, concepându-l în sensul evoluției sale naturale care prevede procese chiar ceva mai complicate și mai subtile decât o simplă metilare. Avem în vedere, de exemplu, procesul metilenizării care este și el unul deosebit de frecvent și căruia îi sunt datorate structuri dintre cele mai interesante. S-ar putea spune în asemenea condiții că ar fi mai potrivit să se vorbească despre un adevărat mecanism al radicalilor monocarbonici, deoarece ne găsim în situația de a vorbi despre un adevărat grup al radicalilor C_1. Dacă vom admite radicalii binari -CH_3, -CH_2-, $\rangle$CH- o corespondență în domeniul metabolismului ternar aceasta ar fi de forma -CH_3/HO-CH_3; -CH_2-/O=CH_2 și respectiv $\rangle$C–/HOOC-H. Acest lucru va sugera, desigur, o corespondență pe care o o puteam face între fragmentele C_2 similare când puteam considera din cadrul metabolismului ternar corespondența unui derivat hidroxilic și a unuia carbonilic, așa cum arătam în [1], cu o alchenă și respectiv cu o alchină, în cadrul metabolismului primar. Imposibilitatea de a proceda în mod similar în cazul radicalilor monocarbonici este deci de natură să evidențieze caracterul cu totul special al acestei situații. Se poate spune în consecință că situația este în sine una particulară și că prin urmare era absolut natural ca acest fapt să-și găsească reflectarea în structurarea acestui tip de metabolism. În fine, continuând raționamentul pe linia unicității acestui tip de metabolism sau, mai exact, referindu-se la caracterul unic al grupărilor și funcțiunilor C_1, pe care chimia organică le încadrează, din punct de vedere al criteriului substituției, în categoria compușilor nulari, ar mai fi de făcut anumite remarci legate de rolul unor molecule din această categorie. În mod special două dintre ele (CO_2 și CH_4) se dovedesc a deține roluri deosebit de importante în economia biosferei unde exercită roluri determinante. Într-un mod curios aceste două molecule, reprezentând una gradul maxim de oxidare, iar cealaltă gradul maxim de reducere al carbonului, exercită asupra pământului același efect de seră cu binecunoscutele sale efecte asupra biosferei. În mod particular însă fiecare dintre acești doi compuși are un rol remarcabil. Astfel, bioxidul de carbon este, practic vorbind, cheia de boltă a

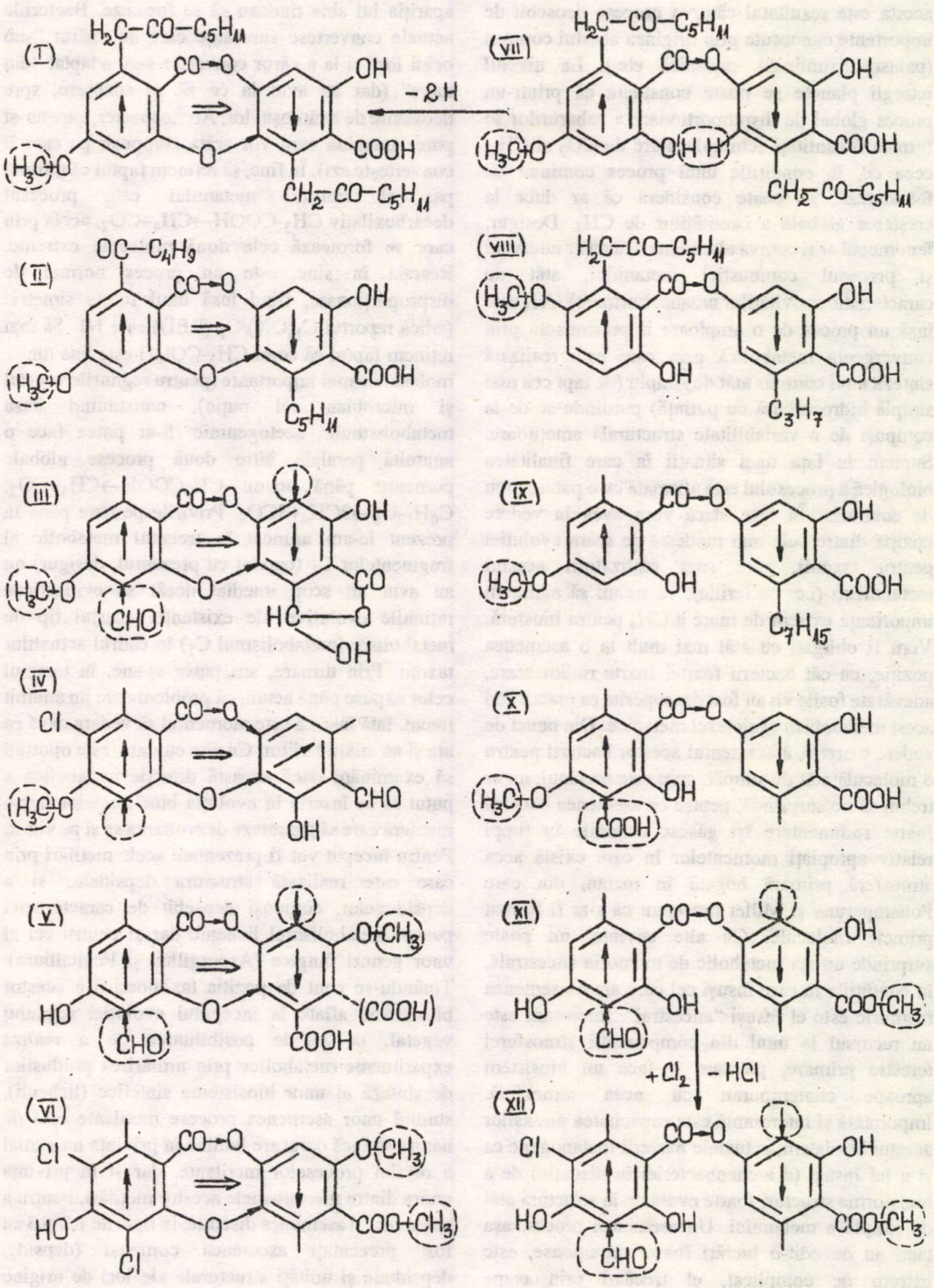


Fig. 1

sinteză organică la nivelul întregii biosfere. În privința metanului, așa cum am mai arătat deja [2], acesta este rezultatul câtorva procese deosebit de importante cunoscute prin originea acestui compus (palustră, ruminală, oceanică etc.). La nivelul întregii planete se poate considera că printr-un proces global de disproporționare a zaharurilor se formează cantități echimoleculare de CO_2 și CH_4, ceea ce, în condițiile unui proces continuu de fotosinteză, se poate considera că ar duce la creșterea globală a cantităților de CH_4. Desigur, fenomenul ar fi cumva alarmant dacă nu ar interveni și procesul combustiei metanului, atât de caracteristic activităților umane. Formarea CH_4 este însă un proces de o amploare impresionantă prin convergența metabolică prin care este realizată sinteza unui compus atât de simplu (de fapt cea mai simplă hidrocarbură cu putință) pornindu-se de la compuși de o variabilitate structurală amețitoare. Suntem în fața unei situații în care finalitatea biologică a procesului este afirmată cu o putere greu de contrazis. În fine, dacă vom avea în vedere poziția dintre cele mai modeste pe scara evoluției pentru taxonii, care sunt realizatorii acestui metabolism (i.e. bacteriile), va trebui să admitem importanța extrem de mare a CH_4 pentru biosferă. Vom fi obligați cu atât mai mult la o asemenea poziție, cu cât bacterii foarte, foarte rudimentare, adevărate fosile vii au fost descoperite ca practicând acest metabolism al sintezei metanice. Din punct de vedere teoretic, atașamentul acestor bacterii pentru o moleculă atât de simplă, cum este metanul, nu ar trebui să ne surprindă, pentru că asemenea bacterii foarte rudimentare își găsesc originile în timpi relativ apropiați momentelor în care există acea atmosferă primară bogată în metan, din care Ponamperuna și Miller presupun că s-ar fi format primele molecule. Cu alte cuvinte, nu poate surprinde un act metabolic de memoria ancestrală, în condițiile în care însuși cel care are o asemenea memorie este el însuși "ancestral". Interesant este nu recursul la unul din componenții atmosferei terestre primare, pe care îl face un biosistem aproape contemporan cu acea atmosferă. Importantă și interesantă este capacitatea urmașilor acestui biosistem, actualele bacterii metanogene ca și a lui însuși (a archeobacteriei în discuție) de a transforma structuri foarte evoluate în structura atât de simplă a metanului. Un asemenea proces, așa cum au dovedit-o lucrări foarte minuțioase, este extrem de complicat, el trecând prin etape numeroase care încep în cadrul metabolismelor superioare: (C,H,N,S), cuaternar (C,H,O,N), ternar (C,H,O) și ajungând în final în cadrul celui binar (C,H). Dacă memoria nu surprinde, mijloacele de a o transpune în practică surprind enorm. Archeobacter poate converti substanțe care la apariția lui abia tindeau să se formeze. Bacteriile actuale convertesc substanțe care au apărut "sub ochii lor" și la a căror conversie s-au adaptat "din mers" (dar au avut la ce să se adapteze, spre deosebire de strămoșul lor, Archeobacter, care nu-și putea imagina cum vor arăta compușii pe care îi convertește azi). În fine, să reținem faptul că ultimul pas al sintezei metanului este procesul decarboxilativ $CH_3\text{-}COOH \rightarrow CH_4+CO_2$, acela prin care se formează cele două molecule extreme. Reacția în sine este un proces normal de disproporționare, fiind însă unul foarte simetric (adică raportul $C_1(OX)/C_1$ (RED) este 1/1. Să mai reținem faptul că acest $CH_3\text{-}COOH$ este una dintre moleculele mai importante (pentru regnurile vegetal și microbian cel puțin), constituind baza metabolismului acetogeninic. S-ar putea face o anumită paralelă între două procese globale pomenite până acum: $CH_3COOH \rightarrow CH_4+CO_2$; $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 3CH_4+3CO_2$. Privirile pe care până în prezent le-am aruncat în trecutul metabolic al fragmentelor C_1 (corelat cu prezentul, desigur) nu au avut alt scop imediat decât să evidențieze rațiunile evolutive ale existenței acestui tip de metabolism (metabolismul C_1) în cadrul actualilor taxoni. Prin urmare, am putea spune, în temeiul celor expuse până acum, că problema are un anumit trecut. Iată însă că este momentul să vedem dacă ea are și un anumit viitor. Cu alte cuvinte, este oportun să examinăm dacă această direcție metabolică a putut să se înscrie în evoluția biosistemelor într-o manieră care să garanteze dezvoltarea sa și pe viitor. Pentru început vor fi prezentate acele metilări prin care este realizată structura depsidelor și a depsidonelor, compuși deosebit de caracteristici pentru metabolismul lichenic dar și pentru cel al unor genuri fungice (Aspergillus și Penicillium). Ținându-se cont de poziția taxonomică a acestor biosisteme aflate la începutul evoluției regnului vegetal, ca și de posibilitatea de a realiza experimente metabolice prin urmărirea produșilor de sinteză ai unor biosisteme sintetice (lichenii), studiul unor asemenea procese metilante este de natură să facă oarecare lumină în privința nu numai a rolului proceselor metilante, dar și în privința unora dintre mecanismele acestor metilări. Pentru a putea face o asemenea discuție, în figurile 1,2 și 3 au fost prezentați asemenea compuși (depside, depsidone și unități structurale ale lor) de origine lichenică și fungică. Compușii prezentați în figura 1 sunt șase depsidone și șase depside care, în ordinea prezentărilor, sunt următoarele: (I) - acidul lecanorolic (din Lecanora sp., Parmelia

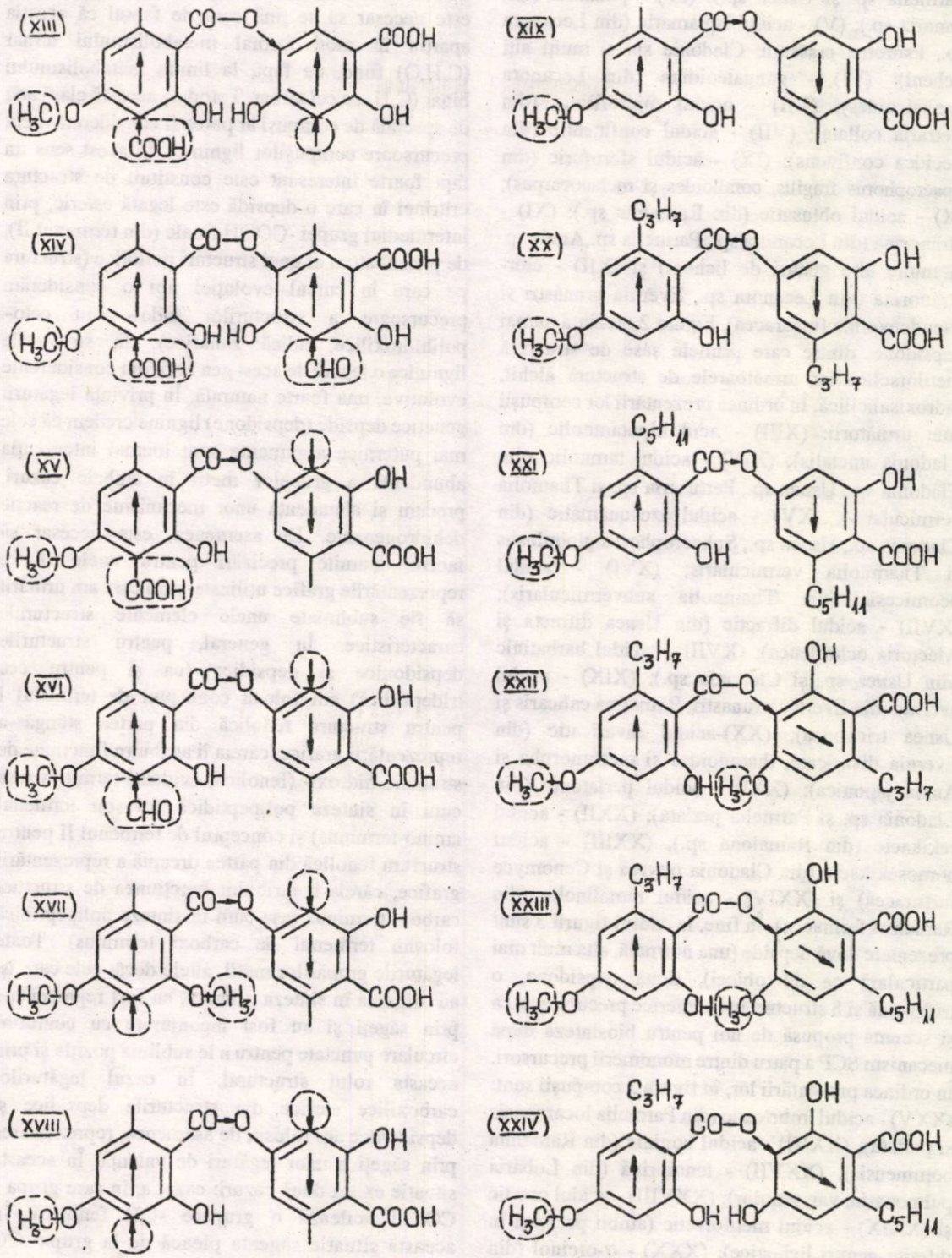


Fig. 2

nilgherrensis şi Cetraria collata); (II) - acidul lobaric (din Sterecaulion sp., Usnea sp. şi Parmelia saxatilis); (III) - acidul stictinic (din Lobaria sp., Parmelia sp. şi Usnea sp.); (IV) - panarina (din Panaria sp.); (V) - acidul squamaric (din Lecanora sp., Psoroma crassum, Cladonia sp. şi mulţi alţi licheni); (VI) - gangaleoidina (din Lecanora gangaleoides); (VII) - acidul microfilinic (din Cetraria collata); (VII) - acidul confluentic (din Lecidea confluens); (IX) - acidul sferoforic (din Spaerophorus fragilis, coralloides şi melanocarpus); (X) - acidul obtusatic (din Ramalina sp.); (XI) - atranorina (din Lecanora sp., Parmelia sp.,Anzia sp. şi multe alte genuri de licheni) şi (XII) - cloratranorina (din Lecanora sp., Evernia prunastri şi Pseudoevernia furfuracea). Figura 2 prezintă numai depsidone, dintre care primele şase de structură metilorselică iar următoarele de structură alchil, hidroxisalicilică. În ordinea prezentării lor compuşii sunt următorii: (XIII) - acid hipotamnolic (din Cladonia uncialis); (XIV) - acidul tamnolic (din Cladonia sp., Usnea sp., Pertusaria sp. şi Thamolia vermicularis); (XV) - acidul izosquamatic (din Cladonia sp., Usnea sp., Sphaerophorus globulosus şi Thamnolia vermicularis; (XVI) - acidul beomicesic (din Thamnolia subvermicularis); (XVII) - acidul difractic (din Usnea difracta şi Alectoria ochroleuca); (XVIII) - acidul barbatinic (din Usnea sp. şi Cladonia sp.); (XIX) - acidul evernic (din Evernia prunastri, Ramalina calicaris şi Usnea trichodea); (XX)-acidul divaricatic (din Evernia divaricate, thamnoides şi mesomorpha şi Anzia japonica); (XXI) - acidul perlatonic (din Cladonia sp. şi Parmelia perlata); (XXII) - acidul sekikacic (din Ramalona sp.); (XXIII) - acidul homosekikacic (din Cladonia pityrea şi Cenomyce furfuracea) şi (XXIV) - acidul ramalinolic (din Ramalina farinacea). În fine, în cadrul figurii 3 sunt prezentate două depside (una normală, alta mult mai particulară ca de obicei), două depsidone, o tridepsidă şi 8 structuri monomerice precursoare, ca şi schema propusă de noi pentru biosinteza după mecanism SCP a patru dintre monomerii precursori. În ordinea prezentării lor, în figura 3 compuşii sunt: (XXV) - acidul imbricatic (din Parmelia locarnensis şi perlata); (XXVI) - acidul boninic (din Ramalina bominensis); (XXVII) - tenuiorină (din Lobaria pulmonaria, var, tenuior); (XXVIII) - acidul orselic şi (XXIX) - acidul metilorselic (ambii prezenţi în diferite genuri lichenice); (XXX) - α-orcinol (din Variolaria dealbata); (XXXL) - β-orcinol (din Evernia prunastri); (XXXII) - acid metil-orselic (din Lecanor gangaleoides); (XXXIII) - acidul everninic (din Evernia prunastri); (XXXIV) - sparasol (din Evernia prunastri); (XXXV) - acid rizoninic (din Evernia prunastri); (XXXVI) - diploicină (din Diploicia canescens) şi (XXXVII) - vicanicină (din Teloschistes flavicans). Înainte însă de a trece la examinarea structurii acestor compuşi este necesar să se ţină cont de faptul că aceştia aparţin în mod formal metabolismului ternar (C,H,O) fiind, de fapt, la limita metabolismului binar (C,H) cu cel ternar. Totodată această clasă atât de specială de compuşi ar putea fi considerată drept precursoare compuşilor ligninici. În acest sens un fapt foarte interesant este constituit de structura eritrinei în care o depsidă este legată esteric, prin intermediul grupei -COOH finale (din termenul II), de primul atom al unei structuri poliolice (structură pe care în cursul evoluţiei noi o considerăm precursoare a structurilor aldo– sau ceto–polihidroxilice, adică zaharice). În structurile ligninice o legare de acest gen ar fi, din considerente evolutive, una foarte naturală. În privinţa legăturii genetice depside (depsidone) lignine credem că cele mai puternice argumente sunt tocmai intervenţia abundentă a grupelor metil în ambele cazuri, precum şi abundenţa unor mecanisme de reacţie dehidrogenante. De asemenea, este necesar să facem anumite precizări pentru unele dintre reprezentările grafice utilizate, prin care am urmărit să fie subliniate unele elemente structurale caracteristice. În general, pentru structurile depsidonice şi depsidice (ca şi pentru cea tridepsidică) am folosit conceptul de termenul I pentru structura fenolică din partea stângă a reprezentării grafice, căreia îi atribuim funcţiune de structură hidroxi- (fenolică, evident) terminus (aşa cum în sinteza polipeptidică folosim termenul amino-terminus) şi conceptul de termenul II pentru structura fenolică din partea dreaptă a reprezentării grafice, căreia îi atribuim funcţiunea de structură carboxi terminus (aşa cum în sinteza polipeptidică folosim termenul de carboxi terminus). Toate legăturile grupărilor metil, altele decât cele care îşi au originea în sinteza primară, au fost reprezentate prin săgeţi şi au fost înconjurate cu contururi circulare punctate pentru a le sublinia poziţia şi prin aceasta rolul structural. În cazul legăturilor carboxilice eterice din structurile depsidice şi depsidonice am folosit, de asemenea, reprezentarea prin săgeţi a unor legături de valenţă. În această situaţie există două cazuri: cazul a, în care grupa -COOH acilează o grupare -OH fenolică. În această situatie săgeata pleacă de la grupa -CO spre atomul de O fenolic, rezultând reprezentarea -CO→O-. Cazul b, în care grupa -COOH acilează direct nucleul aromatic, printr-un proces dehidrogenant (acilare dehidrogenantă). În această situaţie săgeata porneşte de la grupa -COO- spre

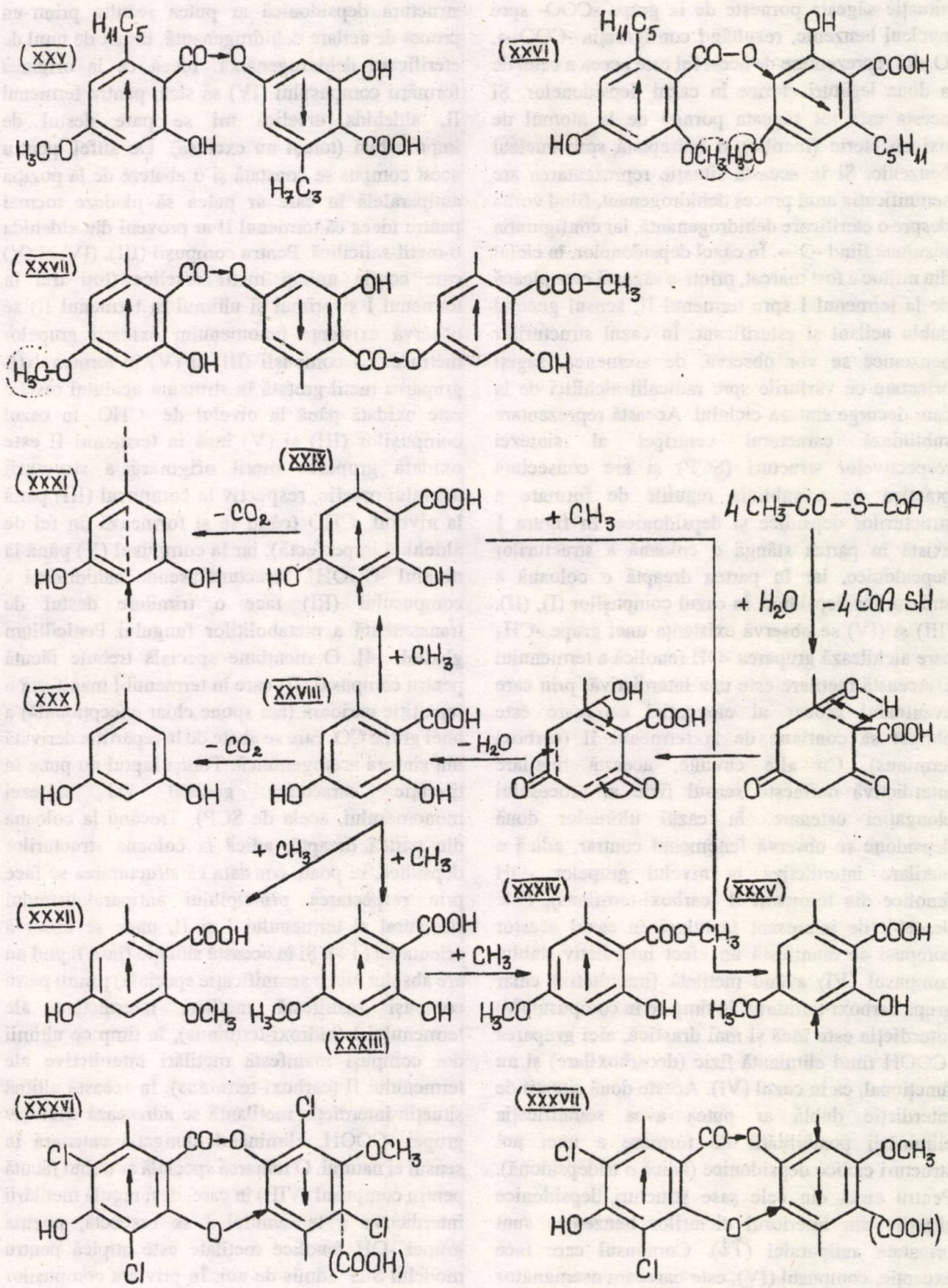

(XXV)
(XXVI)
(XXVII)
(XXIX)
(XXXI)
(XXVIII)
(XXX)
(XXXII)
(XXXIII)
(XXXIV)
(XXXV)
(XXXVI)
(XXXVII)
4 CH3-CO-S-CoA
+ H2O
- 4 CoA SH
+ CH3
- CO2
- H2O
(COOH)

Fig. 3

direct nucleul aromatic, printr-un proces dehidrogenant (acilare dehidrogenantă). În această situație săgeata pornește de la grupa -COO- spre nucleul benzenic, rezultând configurația -COO→. O altă reprezentare de acest fel este aceea a celei de a doua legături eterice în cazul depsidonelor. Și acesta este tot săgeata pornită de la atomul de oxigen eteric (fenolic) și îndreptată spre nucleul benzenic. Și în această situație reprezentarea are semnificația unui proces dehidrogenant, fiind vorba despre o eterificare dehidrogenantă, iar configurația rezultată fiind -O→. În cazul depsidonelor, în ciclul din mijloc a fost marcat, printr-o săgeată care pleacă de la termenul I spre termenul II, sensul general dublu acilant și esterificant. În cazul structurilor benzenice se vor observa, de asemenea, săgeți orientate cu vârfurile spre radicalii alchilici de la care decurge sinteza ciclului. Această reprezentare subliniază caracterul centripet al sintezei respectivelor structuri (SCP) și are consecința practică de a sublinia regulile de formare a structurilor depsidice și depsidonice. În figura 1 există în partea stângă o coloană a structurilor depsidonice, iar în partea dreaptă o coloană a structurilor depsidice. În cazul compușilor (I), (II), (III) și (IV) se observă existența unei grupe $-CH_3$ care alchilează gruparea -OH fenolică a termenului I. Această metilare este una interdictivă, prin care eventualul proces al elongației caternare este obligat să continue de la termenul II (carboxi terminus). Cu alte cuvinte, această metilare interdictivă definește sensul fizic al procesului elongației catenare. În cazul ultimelor două depsidone se observă fenomenul contrar, adică o metilare interdictivă la nivelul grupelor -OH fenolice din termenul II (carboxi-terminus). Este deosebit de interesant faptul că în cazul acestor compuși se manifestă un efect interdictiv dublu, compusul (VI) având metilată (interdictiv) chiar grupa carboxi-terminus, în timp ce în compusul (V) interdicția este încă și mai drastică, aici gruparea -COOH fiind eliminată fizic (decarboxilare) și nu funcțional, ca în cazul (VI). Aceste două situații de interdicție dublă ar putea avea semnificația eliminării posibilității de formare a unei noi structuri ciclice depsidonice (adică o tridepsidonă). Pentru cinci din cele șase structuri depsidonice săgețile din interiorul ciclurilor benzenice sunt orientate antiparalel (↑↓). Compusul care face excepție, compusul (IV), este oarecum asemănător compusului (V) pentru care gruparea -COOH lipsește. Acest compus are în locul grupei – COOH o grupare -CHO. În privința acestui compus, care amintește aldehida o-metil-salicilică sintetizată de Penicillium [3], avem convingerea că termenul II (adică termenul carboxi terminus) chiar este la origine aldehidă o-metil-salicilică. În aceste condiții structura depsidonică ar putea rezulta printr-un proces de acilare dehidrogenantă, urmat de unul de eterificare dehidrogenantă. Ideea că la originea formării compusului (IV) să stea, pentru termenul II, aldehida orselică mi se pare destul de improbabilă (totuși nu exclusă). De altfel, pentru acest compus se constată și o abatere de la poziția antiparalelă în care ar putea să pledeze tocmai pentru ideea că termenul II ar proveni din aldehida o-metil-salicilică. Pentru compușii (III), (IV) și (V) care conțin unități metil orselice (toți trei în termenul I și primul și ultimul în termenul II) se observă existența fenomenului oxidării grupelor metilice. La compușii (III) și (V) în termenul (I) gruparea metil grefată în structura acidului orselic este oxidată până la nivelul de -CHO. În cazul compușilor (III) și (V) însă în termenul II este oxidată gruparea metil originară a structurii acidului orselic, respectiv la compusul (III) până la nivelul -CHO (când se și formează un fel de aldehidă imperfectă), iar la compusul (V) până la nivelul -COOH). Structura pseudo anhidridică a compusului (III) face o trimitere destul de transparentă a metaboliților fungului Penicillium gladioli [4]. O mențiune specială trebuie făcută pentru compusul (II) care în termenul I manifestă o repartiție curioasă (am spune chiar excepțională) a unei grupe CO, care se abate de la repartiția derivată din sinteza acetogeninică. Totuși faptul nu pune în discuție caracterul general (al sintezei monomerului, acela de SCP). Trecând la coloana din partea dreaptă, adică la coloana structurilor depsidice, se poate constata că structurarea se face prin respectarea principiului antiparalelismului structural al termenului I și II, unde se observă orientarea (↑↓). Și în această situație (însă faptul nu are absolut nici o semnificație specială) primii patru compuși manifestă metilări interdictive ale termenului I (hidroxi-terminus), în timp ce ultimii doi compuși manifestă metilări interdictive ale termenului II (carboxi-terminus). În această ultimă situație interdicția metilantă se adresează exclusiv grupei -COOH, eliminând elongația catenară în sensul ei natural. O remarcă specială ar trebui făcută pentru compusul (VIII) în care, deși regula metilării interdictive a termenului I se respectă, poziția grupei -OH fenolice metilate este atipică pentru modelul SCP admis de noi. În privința compușilor cu structuri metil orselice, adică (X), (XI) și (XII) se constată că numai în termenul I are loc oxidarea grupelor metil și anume doar a celor provenite din metilarea acidului orselic, fiind vorba respectiv de formarea de grupe -COOH, -CHO și -CHO. Pentru

că ambii compuși au fost izolați din lichenii genului Ramalina, o asemenea posibilitate nu ar trebui exclusă. În fine, pentru a încheia cu analiza compușilor din figura 1, atragem atenția asupra faptului că în același taxon (i.e. lichenul Cetraria collata) se găsesc și compusul (I), depsidona, și compusul (VII), depsida, care diferă numai prin lipsa legăturii eterice, care s-ar putea forma printr-un proces dehidrogenant. Credem că acest fapt (prezența celor doi compuși în același taxon) este cel puțin dovada indirectă a existenței procesului preconizat de noi. În cele ce urmează vor fi discutate chestiunile de metilare pentru compușii depsidici din figura 2. În această figură există două coloane: cea din stânga conține depside în care ambii termeni au structuri de origine metil-orselică, în timp ce în coloana din dreapta sunt depside care conțin ambii termeni cu structură monoalchilică. Ceea ce este deosebit de caracteristic pentru toți acești compuși este faptul că pentru toți există în termenul I (hidroxiterminus) un proces metilant interdictiv care orientează procesul elongației catenare spre termenul II (carboxi-terminus) și anume la nivelul grupei -COOH finale. Pentru primii doi termeni ai grupei metil-orselice, adică pentru compușii (XIII) și (XIV), se observă o orientare a celor două unități structurale (termenul I și II) care este paralelă (↑↑), formarea decurgând printr-un proces de acilare dehidrogenantă a termenului II de către termenul I. Au loc și procese oxidative la nivelul grupelor metil, dar acestea privesc exclusiv grupele metil intrate în structura acidului orselic și nu grupa originară a acidului orselic. Următorii patru termeni respectă regula cuplajului acilant antiparalel (↑↓), procesul fiind o saponificare propriu-zisă. Într-un singur caz are loc un proces oxidativ și anume în cazul compusului (XVI). Oxidarea are loc în termenul I și are ca obiect gruparea metil introdusă în molecula acidului orselic. O situație deosebită o are și compusul (XVII) pentru care se constată existența unei a doua metilări a grupei -OH din termenul I. În aceste condiții termenul I, în modul cel mai categoric, nu mai poate fi altfel decât termen I, acilarea lui fiind absolut exclusă. Dar pericolul unei asemenea acilări în fapt nu există, așa cum o dovedește imensa majoritate a cazurilor cunoscute, astfel încât acestei metilări suplimentare nu i se poate admite o funcțiune interdictivă în acest sens. Această metilare este însă interdictivă în sensul anti depsidonic al procesului, deoarece prin această metilare este exclusă definitiv posibilitatea eterificării dehidrogenante. Putem admite deci că este vorba de o metilare interdictivă antidepsidonică. În privința depsidelor formate din termeni monoalchilici distingem două situații. primii trei termeni, respectiv (XIX), (XX) și (XXI) respectă principiul cuplajului antiparalel (↑↓), provin din acilarea grupei -OH fenolice a termenului II de către grupa -COOH a termenului I și manifestă o perfectă simetrie a repartiției radicalilor având respectiv structuri C_1/C_1; C_3/C_3 și C_5/C_5. Următorii trei termeni au o repartiție a radicalilor C_3/C_3, C_3/C_5 și C_3/C_5 dar nu mai respectă termenul cuplajului antiparalel, termenul carboxi-terminus fiind rotit cu 60° (↑ ↘), ceea ce face ca legătura dintre cei doi termeni să se realizeze printr-un proces de acilare dehidrogenantă (a structurii benzenice a termenului II de către gruparea COOH a termenului I). În compușii (XXII) și (XXIII) apar la termenii carboxi terminus metilări ale grupelor -OH fenolice. Aceste metilări au un efect interdictiv antidepsidonic, ele făcând imposibilă formarea legăturii eterice prin eliminarea apei între cele două grupe -OH fenolice ale celor doi termeni. De altfel, situația ar putea fi privită și ca o cuplare anormală între două unități care erau destinate să fie, fiecare în parte, termen I. Din această perspectivă compusul (XXIV) în care formarea structurii depsidonice pe calea eliminării apei între cele două grupe -OH fenolice este posibilă, ar putea fi privit ca rezultând prin demetilarea termenului II al compusului (XXIII). Asupra semnificației acestor structuri și în mod special a fenomenului metilării, lucrurile se vor clarifica ceva mai mult în cazul compușilor prezentați în figura 3. Primii doi compuși sunt două depside. Compusul (XXV) este, am putea spune, unul normal, având o metilare interdictivă a grupei fenolice -OH terminus și o structură antiparalelă a celor doi termeni, al căror cuplaj se face în mod propriu-zis esteric. Compusul (XXVII) este însă unul excepțional în sensul că: a) nu prezintă metilarea interdictivă a grupei fenolice -OH terminus; b) nu prezintă cuplaj antiparalel al celor doi termeni, cuplajul fiind format prin acilare dehidrogenantă; c) prezintă o metilare dublă a grupelor fenolice (ale ambilor termeni) prin care este exclusă posibilitatea formării unei structuri desidonice prin eliminarea apei între cele două grupări fenolice -OH. Compusul, un adevărat "Iusus naturae", are un termen II cu structură tipică de termen I și un termen I care are o structură de termen II metilat interdictiv la gruparea -OH fenolică (așa cum se întâmplă în cazurile compușilor (V) și (VI) unde lucrurile erau destul de clare). În fine, compusul (XXVII) este o tridepsidonă cu structura antiparalelă tipică (↑↓↑) și în care există metilarea interdictivă atât a grupei -OH terminus fenolice (din termenul I) cât și a grupei -COOH terminus (din termenul III, adică ultimul). În continuare în figura 3 este

atât a grupei -OH terminus fenolice (din termenul I) cât și a grupei -COOH terminus (din termenul III, adică ultimul). În continuare în figura 3 este redată formarea acidului orselic, metil-orselic, α-oricinolului, β-orcinolului și a diferiților derivați ai acestora. Se poate observa faptul că sinteza acidului orselic este dintre cele mai simple SCP [5], formarea celorlalți compuși fiind mai curând de domeniul proceselor metilative. Se poate observa faptul că derivații (XXXIII), (XXXIV) și (XXXV), toți sintetizați de Evernia prunastri, reprezintă situații extrem de caracteristice, compușii (XXXIII) și (XXXV) având structuri tipice de termen I al unor compuși depsidici sau depsidonici. Compusul (XXXIV) însă este ceea ce ar putea fi numit un paradox absolut, deoarece el prezintă chiar la nivelul structurii monomerice atât metilarea interdictivă a grupei -OH (fenolice) terminus, cât și metilarea interdictivă a grupei -COOH terminus. O asemenea situație nu poate decât să trimită la ideea unui blocant al enzimei responsabile de formarea structurilor depsidice și depsidonice. În privința acizilor orselic și metil-orselic facem precizarea că în primul caz gruparea $-CH_3$ este constitutivă, iar în al doilea caz se adaugă o grupare metil care este secundară ca origine dar care formează un ax metilic (reprezentat prin linia punctată în cazul β-orcinolului și prin care este dirijată formarea legăturii depsidice, care nu mai poate fi în această situație decât paralelă (↑↑) sau antiparalelă (↑↓), situație pe care structurile monoalchilice nu o pot asigura, apărând și cazuri hibride ca (↑↗) sau (↑↘). În fine, în figura 3 au mai fost prezentate și două depsidone în care se constată existența unor metilări interdictive nu la nivelul grupelor fenolice -OH terminus, ci la nivelul grupelor fenolice -OH ale unității carboxi-terminus. Numai că în această situație grupele -COOH terminus (adică cele de origine acetogeninică) sunt eliminate prin procese decarboxilative. În aceste condiții termenului II îi este aplicată interdicția dublă a metilării grupelor fenolice -OH și a eliminării grupelor -COOH. Ceva mai mult, în cazul compusului (XXXVI) locul grupei -COOH este luat de un atom de Cl. Acest fenomen ar putea fi de fapt încă un exemplu de proces interdictiv (binar) adresat formării unei noi structuri depsidonice (ambele funcțiuni formatoare ale structurii depsidonice fiind delimitate fie prin blocare, fie prin desființare și chiar înlocuire). Examinarea structurii compușilor de până acum impune concluzia că se disting următoarele metilări specifice. 1. Metilarea interdictivă a grupării fenolice -OH terminus (a termenului I) prin care se dirijează începutul procesului policondensării; 2. Metilarea interdictivă a grupării -COOH terminus (a termenului II sau III) prin care se impune încheierea procesului policondensării; 3. Nu există niciodată metilarea grupelor -COOH rezultate din oxidarea grupelor $-CH_3$ ale acidului metil-orselic; 4. Metilarea amfiterminus (prezentă la tenuiorină și sparasol) prin care procesul este încheiat în ambele sensuri; 5. Metilarea antidepsodinică prin care se previne formarea ciclului depsodinic. Aceasta poate fi simplă, adică a unei singure grupe -OH fenolice, sau dublă adică a ambelor grupe fenolice (în cazul că există două); 6. Metilarea antidepsodinică simplă (cazul acidului squamaric) sau dublă (cazul gangaleoidinei) prin care se previne formarea unei noi structuri depsidonice (acolo unde există deja una); 7. Metilarea antidepsodinică a grupei fenolice -OH a termenului II atunci când există deja o structură depsidonică; 8. Metilarea nucleară a monomerului cap de serie (acidul orselic) prin care molecula dobândește un ax metilic. În acest fel cuplajul celor doi termeni se reduce de la patru la numai două posibilități adică paralel (↑↑) și antiparalel (↑↓), acesta din urmă fiind normal al acestor structuri; 9. Metilarea nucleară este cea mai expusă procesului oxidării ulterioare cazurilor oxidării grupei $-CH_3$ constitutive (a acidului orselic) sunt mult mai rare.

Bibliografie

1. ZAMFIR,M., Rev. Chim. (București), **47**, nr. 8, 1996, p. 781
2. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (București), **43**, nr. 1-2, 1992, p. 81
3. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (București), **47**, nr. 9, 1996, p. 878
4. BODEA, C., Biochimie vegetală, **II**, Ed. Academiei RSR, București, 1965 p.1880
5. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (București), **47**, nr. 12, 1996, p. 1176

REVISTA DE CHIMIE

Redacția CHIMINFORM DATA S.A., București, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202
telefon: 637 25 93 sau 637 65 00 int. 16
cont virament 401440101, B.C.R., Filiala Plevnei, București,
cont valută 472.101.600.680, B.C. R., Filiala sector VI
cod fiscal 434 344

Corectura: Amelia Constantinescu
Tehnoredactare computerizată : Mihaela Bejan

Editare : CHIMINFORM DATA S.A.

VERDER

GRUPUL INDUSTRIAL VERDER

☞ Vă oferă întotdeauna soluţia tehnică ideală:

- Pompe centrifugale prevăzute cu cuplaj magnetic pentru vehicularea lichidelor agresive din punct de vedere chimic
- Pompe cu dublă membrană acţionate cu aer comprimat pentru vehicularea lichidelor agresive din punct de vedere chimic, vâscoase şi încărcate cu particule abrazive
- Pompe peristaltice industriale pentru vehicularea lichidelor agresive din punct de vedere chimic, vâscoase şi încărcate cu particule abrazive
- Pompe pentru transvazarea lichidelor agresive din butoaie
- Pompe dozatoare pentru lichide agresive din punct de vedere chimic, vâscoase şi încărcate cu particule abrazive
- Mixere statice şi dinamice pentru amestecare, omogenizare şi dizolvare, destinate lichidelor cu orice viscozitate
- Instalaţii de tratare a apei cu ClO_2 (alternativa la clorinare)
- Instalaţii de tratare a apei cu ozon
- Instalaţii pentru realizarea soluţiilor de floculanţi şi dozarea acestora în sisteme
- Instalaţii pentru prevenirea depunerilor în conducte
- Senzori şi aparatură de măsură şi control pentru determinarea parametrilor de proces şi calitate a apei (*p*H, potenţial redox, O_3, O_2, Cl_2, ClO_2, conductivitate electrică)
- Aparatură de laborator pentru sitare, măcinare şi amestecare
- Pompe de vid

VERDER ROMÂNIA vă aşteaptă oricând, pentru a vă oferi detalii tehnice şi comerciale !

VERDER ROMÂNIA SRL
Şoseaua Viilor nr.79
Bucureşti 5
Tel.:401 - 3354592
Fax.: 401 - 3373392

Solutions in Pumping technology

Filiale în: Anglia, Austria, Belgia, Cehia, Franţa, Germania, Norvegia, Olanda, Polonia. România şi S.U.A.

a european VERDER *company*

PERUSE THE ROMANIAN PUBLICATIONS:

REVISTA DE CHIMIE

materiale plastice

which keep you informed about the most recent progress achieved in the field of chemical processes, chemical engineering and chemical equipment research; these magazines also publish articles concerning the production scientifical organization, products quality, new products and grades, technical personnel training and specialization.

On request, the editorial staff can dispatch the whole translation of entire articles or more complete abstracts.

Subscriptions can be made at the following address:
CHIMINFORMDATA S.A. ROMANIA, Bucharest,
139, Calea Plevnei, sector 6, POB 12-202,
Telephone: 40+(0)1 637 65 00/16 or 40+(0)1 637 25 93,
Fax: 40+(0)1 222 91 65

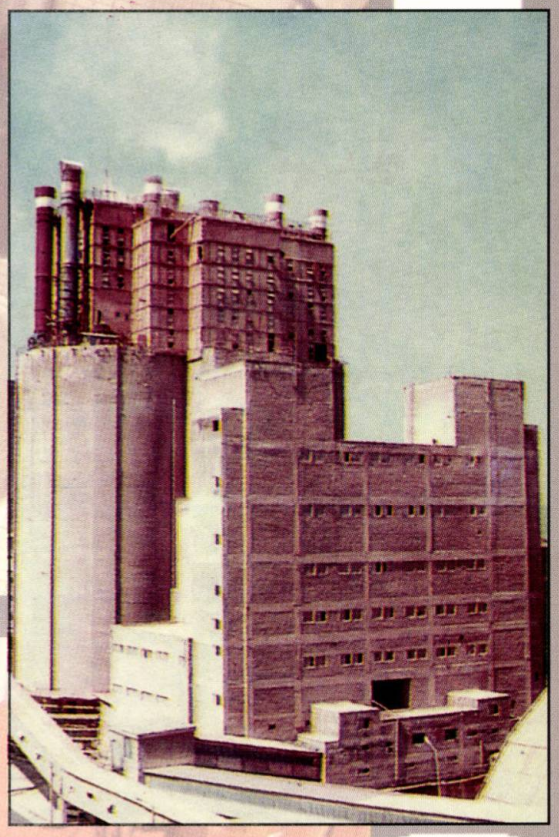
Subscription price : US$ 144/Yr. for **Revista de Chimie**

US$ 60/Yr. for materiale plastice

ORSZÁGOS MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖNYVTÁR KÖZPONT ÉS 1993

S.C. AZOMUREȘ S.A.

TÂRGU MUREȘ
Str. Gh. Doja Nr. 300
Telefon: (40-65)-13.00.47, 13.70.35, 13.50.33
Fax: (40-65)-12.11.07, 16.99.86
Telex: 065246



PRODUCE ȘI LIVREAZĂ:

- INGRĂȘĂMINTE CHIMICE CU AZOT, FOSFOR ȘI POTASIU
- MELAMINĂ
- MATERIALE FOTOSENSIBILE
- DIVERSE: ARGON, AZOT, OXIGEN, BIOXID DE CARBON

JASCO®

CALITATEA!
NU POŢI S-O TRECI CU PRIVIREA

Model V-530
Spectrofotometru UV/VIS

- SPECTROFOTOMETRU CU DUBLU FASCICOL
- DOMENIU SPECTRAL DE 190–1100 NM
- LĂŢIMEA FASCICOLULUI DE 2 NM
- VITEZA DE SCANARE, MAX. 4000 NM/SEC
- DOMENIU FOTOMETRIC DE LA -2 PÂNĂ LA +3 AU
- SOFTWARE PRIETENOS ŞI INTUITIV
- ANALIZĂ CANTITATIVĂ, CALIBRARE
- SCANARE ÎN TIMP, ANALIZĂ CINETICĂ
- SUPORT TERMOSTAT PENTRU CUVE
- ACCESORII DE REFLECTANŢĂ
- ECONOMIC

REPREZENTANŢĂ:

ABL&E INSTRUMENTS
Pf. 547, A-1011 WIEN, AUSTRIA
TEL: (00-43)-1-5862305, FAX: (00-43)-1-5869475

PRODUCĂTOR:

JAPAN SPECTROSCOPIC COMPANY
Sennin-cho 2-home, Hachioji, Tokyo, 193, Japan

CHIMINFORM DATA S.A.

Aprilie 1997, vol.48
Chem. Abs.
RCBUAU 48 (4) - 1997
ISSN 0034 - 7752

E 1446 FF
8 000000 432421

REVISTA DE CHIMIE

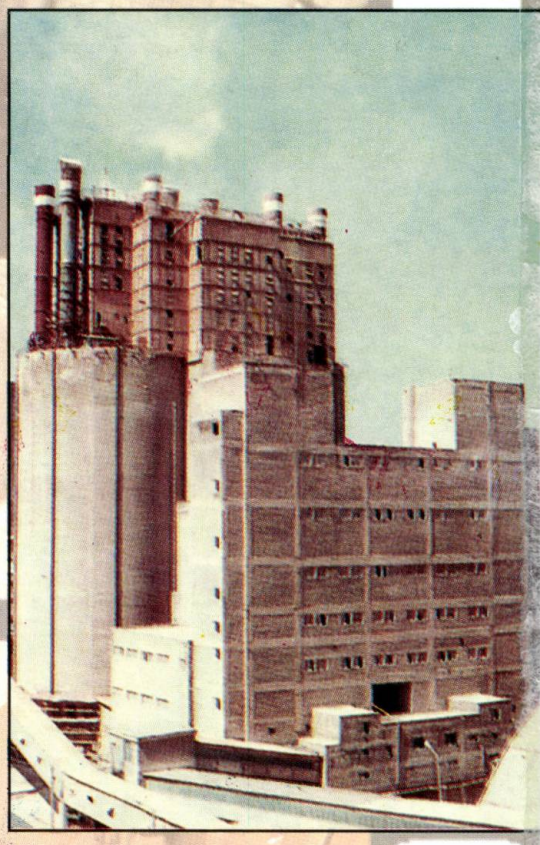
4 '97

CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICĂ
UTILAJ CHIMIC
BIOTEHNOLOGIE
PROTECȚIA MEDIULUI
DIN ISTORIA CHIMIEI
MARKETING-MANAGEMENT

FONDATĂ ÎN ANUL 1949

S.C. AZOMUREȘ S.A.

TÂRGU MUREȘ
Str. Gh. Doja Nr. 300
Telefon: (40-65)-13.00.47, 13.70.35,
13.50.33
Fax: (40-65)-12.11.07, 16.99.86
Telex: 065246



PRODUCE ȘI LIVREAZĂ:

- INGRĂȘĂMINTE CHIMICE CU AZOT, FOSFOR ȘI POTASIU
- MELAMINĂ
- MATERIALE FOTOSENSIBILE
- DIVERSE: ARGON, AZOT, OXIGEN BIOXID DE CARBON

MINISTERUL INDUSTRIEI

REVISTA DE CHIMIE

Bucureşti ◆ România

aprilie 1997
vol. 48, pag. 265 - 378
Chem. Abs.:
RCBUAU 48 (4) 265 - 378 (1997)
ISSN 0034-7752

4

COLEGIUL DE REDACŢIE:
PETRU FILIP (preşedinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreşedinte)
ALEXANDRU T. BALABAN, FLORIN BADEA, GEORGE E. BAIULESCU, ŞTEFAN DOGARU, PETER GLÜCK, IONEL HAIDUC, SILVIU ISTRĂTESCU, VALERIU V. JINESCU, DUMITRU MARGHITA, ADRIAN MĂGUREANU, MIHAI PARASCHIV, OLIVIU POPA, IOAN PREJMEREANU, CONSTANTIN ROIBU, RODICA VÎLCU, ION ZGÎIA, PAUL GH. ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); DOINA BARBOS (redactor de rubrică)

V.V. JINESCU	269-283	Regimurile tranzitorii şi legile lor
C. TOŞA, V. MICLĂUŞ, MONICA TOŞA, A.POP şi C. PAIZS	284-290	Oxidarea metanolului la formaldehidă pe catalizatori oxidici de Mo-Fe. I. Modelul matematic de bilanţ de masă
T. LUPAŞCU, M. CIOBANU, NINA ŢÎMBALIUC, MARIA TEODORESCU, GABRIELA DIMA şi ELENA VLAD	291-299	Adsorbţia unor derivaţi de anilină din soluţii apoase pe diferite tipuri de cărbune activ
D. NEGOIU, MIRELA CĂLINESCU, ANCA EMANDI, T. ROŞU şi LIDIA PARUTA	300-305	Combinaţii complexe ale Ni(II), Co(II) şi Cu(II) cu 4-metoxibenzaldehidsemicarbazona şi 4-metoxibenzaldehidtiosemicarbazona
VERONICA POP şi VIOLETA TUDOR	306-309	Combinaţii complexe polinucleare formate de anionul trioxalatocromat (III) cu ioni metalici d^{10}
MIRELA GHEORGHIŞOR şi MIHAELA UNGUREANU	310-315	Studiul proceselor de electrod la oxidarea pe platină şi pe grafit a monooctiladipatului
MIHAELA ULMANU şi ILDIKO ANGER	316-320	Cercetări privind identificarea de noi materiale cu proprietăţi absorbante pentru îndepărtarea avansată a ionului cupric din soluţii diluate
S. DRĂGAN	321-326	Studiul cinetic al procesului de desulfurare a gazelor cu oxid de calciu
O. POPA şi F.BUNUŞ	327-334	Valorificarea uraniului din soluţie fosfonitrică
M.GLIGAN, A.RĂDOI, S.DRONCA, C.BIDIAN, DANIELA RADU şi D. AXENTE	335-339	Instalaţie experimentală pentru separarea izotopilor oxigenului prin distilarea oxidului de azot la temperaturi joase
S. GOCAN şi V. FURDUI	340-344	Optimizarea unui sistem de eluent ternar pentru separarea unor compuşi din clasa uleiurilor volatile prin cromatografie pe strat subţire
M.V. POPA, VICTORIA COJOCARU şi VIRGINIA DĂSCĂLESCU	345-351	Coroziunea unor oţeluri inoxidabile în acid acetic
C.D. TACĂ	352-356	Turaţia necesară realizării suspensiilor în recipiente sferice pline, prevăzute cu şicane radiale
C. PĂTRĂŞCIOIU şi V. MARINOIU	357-369	Sistem automat evoluat pentru cuptoarele tubulare din instalaţia de distilare atmosferică şi în vid a ţiţeiului. I. Modelarea matematică a combustiei şi transferului termic
		BIOTEHNOLOGIE
M. ZAMFIR	370-377	Procese metilante. II.

• • •

CONTENTS

V.V. JINESCU
Transient Regimes and Their Governing Laws 269
C. TOȘA, V. MICLĂUȘ, MONICA TOȘA, A. POP, C. PAIZS
Methanol Oxidation to Formaldehyde on Mo-Fe Oxidic Catalyst. I. Weight Count Mathematical Model 284
T. LUPAȘCU, M. CIOBANU, NINA ȚÎMBALIUC, MARIA TEODORESCU, GABRIELA DIMA, ELENA VLAD
Adsorption of Some Aniline Derivatives from Aqueous Solutions on Various Active Carbon Types 291
D. NEGOIU, MIRELA CĂLINESCU, ANCA EMANDI, T. ROȘU, LIDIA PARUTA
Complex Combinations of Ni(II), Co(II) and Cu(II) with 4-Methoxybenzaldehydesemicarbazone and 4-Methoxybenzaldehydethiosemicarbazone 300
VERONICA POP, VIOLETA TUDOR
Complex Polynuclear Combinations Made by the Trisoxalatechromate Anion (III) with d^{10} Metallic Ions 306
MIRELA GHEORGHIȘOR, MIHAELA UNGUREANU
A Study of Electrode Processes in Electrochemical Oxidation of Monooctyladipate on Platinum and Graphite 310
MIHAELA ULMANU, ILDIKO ANGER
Research Regarding the Identification of New Materials, Having Adsorbant Properties, Used in the Advanced Removal of Cupric Ion from Dilute Solutions 316
S. DRĂGAN
A Kinetic Study on the Gas Desulphuration Process Using Calcium Oxide 321
O. POPA, F. BUNUȘ
Turning to Good Value the Uranium from the Phosphonitric Solution 327
M. GLIGAN, A. RĂDOI, S. DRONCA, C. BIDIAN, DANIELA RADU, D. AXENTE
Experimental Plant for Oxygen Isotopes Separation by Nitrogen Oxide Distillation at Low Temperatures 335
S. GOCAN, V. FURDUI
Ternary Eluent System Optimization for the Separation of Volatile Oils-Class Compounds, by Thin Layer Chromatography 340
M.V. POPA, VICTORIA COJOCARU, VIRGINIA DĂSCĂLESCU
Corrosion of Some Stainless Steels in Acetic Acid 345
C.D. TACĂ
Number of Revolutions per Minute Required in Order to Obtain Suspensions in Full Spherical Receivers Provided with Radial Baffles 352
C. PATRĂȘCIOIU, V. MARINOIU
Evoluated Automatic System for the Tubular Ovens in the Crude Atmospheric- and Vacuum- Distillation Plants. I. Mathematical Modelling of Combustion and Thermal Transfer 357
M. ZAMFIR
Biotechnology 370

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R-77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

SOMMAIRE

V.V. JINESCU
Régimes transitoires et ses lois 269
C. TOȘA, V. MICLĂUȘ, MONICA TOȘA, A. POP, C. PAIZS
Oxidation du méthanol jusqu'à formaldéhyde sur catalyseurs oxydiques de Mo-Fe. I. Modèle mathématique de bilan de masse 284
T. LUPAȘCU, M. CIOBANU, NINA ȚÎMBALIUC, MARIA TEODORESCU, GABRIELA DIMA, ELENA VLAD
Absorption des quelques dérivés d'aniline dans les solutions aqueux sur différents types de carbone actif 291
D. NEGOIU, MIRELA CĂLINESCU, ANCA EMANDI, T. ROȘU, LIDIA PARUTA
Combinaisons complexes du Ni(II), Co(II) et Cu(II) à 4-métoxybenzaldéhydsemicarbazone et 4-métoxybenzaldehydthiosemicarbazone 300
VERONICA POP, VIOLETA TUDOR
Combinaisons complexes polynucleaires formées par l'anione trioxalatochromate (III) à ions métalliques d^{10} 306

MIRELA GHEORGHIȘOR, MIHAELA UNGUREANU
Étude des processus d'électrode pendant l'oxydation sur platine et graphite du monooctyladipate 310
MIHAELA ULMANU, ILDIKO ANGER
Études concernant l'identification des materiaux nouveaux à propriétés absorbantes pour l'élimination du ion cuivrique dans les solutions diluées 316
S. DRĂGAN
Étude cinétique du processus de désulfurage du gaz à oxyde de calcium 321
O. POPA, F. BUNUȘ
Valorisation d'uranium dans la sclution phosphonitrique 327
M. GLIGAN, A. RĂDOI, S. DRONCA, C. BIDIAN, DANIELA RADU, D. AXENTE
Installation expérimentelle pour la séparation des isotopes d'oxygène par la distillation d'oxyde d'azote à bas températures 335
S. GOCAN, V. FURDUI
Optimisation d'un système d'éluent ternaire pour la séparation des composses de la classe des huiles volatilles par chromatographie en couche mince 340
M.V. POPA, VICTORIA COJOCARU, VIRGINIA DĂSCĂLESCU
Corrosion des quelques aciers inoxydables dans l'acide acétique 345
C.D. TACĂ
Tour necessaire pour la réalisation des suspensions dans récipients sphériques pleins, à chicanes radiales 352
C. PATRĂȘCIOIU, V. MARINOIU
Systéme automatique évolué pour les fours tubulaires dans l'installation de distillation atmosphèrique et en vide du pétrole. I. Modelage mathématique de la combustion et du transfert thermique 357
M. ZAMFIR
Biotechnologie 370

Les personnes desirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées a s'addresser à:
Revista de Chimie, R-77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

INHALT

V.V. JINESCU
Nichtstationäre Betriebe und ihre Gesetze 269
C. TOȘA, V. MICLĂUȘ, MONICA TOȘA, A. POP, C. PAIZS
Oxydation von Methanol beim Formaldehyd auf Oxydkatalysatoren von Mo-Fe. I. Mathematisches Massenbilanzmodell 284
T. LUPAȘCU, M. CIOBANU, NINA ȚÎMBALIUC, MARIA TEODORESCU, GABRIELA DIMA, ELENA VLAD
Adsorption von Anillinderivaten aus wässrigen Lösungen auf verschiedenen Typen von Aktivkohle 291
D. NEGOIU, MIRELA CĂLINESCU, ANCA EMANDI, T. ROȘU, LIDIA PARUTA
Komplexverbindungen von Ni(II), Co(II) und Cu(II) mit 4-methoxibenzaldehydsemikarbazon und 4-methoxibenzaldehydthiosemicarbazon 300
VERONICA POP, VIOLETA TUDOR
Polynukleare Komplexverbindungen, gebildet vom Anion Trioxalatchromat (III) mit Metallionen d^{10} 306
MIRELA GHEORGHIȘOR, MIHAELA UNGUREANU
Studie zu den Elektrodenprozessen bei der Oxydation des Monooktyladipats auf Platin und Graphit 310
MIHAELA ULMANU, ILDIKO ANGER
Untersuchungen über die Identifizierung von neuen Materialien mit Absorbenteigenschaften zur fortgeschrittenen Beseitigung des Kupferions aus verdünnten Lösungen 316
S. DRĂGAN
Kinetische Studie zum Entschwefelungsprozess der kalziumoxydhaltigen Gase 321
O. POPA, F. BUNUȘ
Verwertung von Uran aus Phosphonitratlösung 327
M. GLIGAN, A. RĂDOI, S. DRONCA, C. BIDIAN, DANIELA RADU, D. AXENTE
Versuchsanlage zur Sauerstoffisotropentrennung durch die Destillation des Stickstoffoxyds bei niedrigen Temperaturen 335
S. GOCAN, V. FURDUI
Optimierung eines Ternärelementsystems zur Trennung von Verbindungen der Klasse flüchtiger Öle durch Chromatographie auf dünner Schicht 340

M.V. POPA, VICTORIA COJOCARU, VIRGINIA DĂSCĂLESCU
Korrosion von rostbeständigen Stählen in Essigsäure 345
C.D. TACĂ
Umdrehung, die zur Herstellung von Aufschwemmungen in vollen, mit Radialschikanen vorgeschenen Kugelbehältern notwendig ist 352
C. PATRĂŞCIOIU, V. MARINOIU
Weiterentwickeltes System für Rohrofen der Anlage zur atmosphärischen und Vakuumdestillation von Erdöl. 357
I. Mathematische Modellierung der Verbrennung und des Wärmeübergangs
M. ZAMFIR
Biotechnologie 370

Zwecks Kontaktaufnahme mit dem Verfasser wenden Sie sich bitte an:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

СОДЕРЖАНИЕ

В.В. ЖИНЕСКУ
Переходные режимы и их закономерности 269
К. ТОША, В. МИКЛАУШ, МОНИКА ТОША, А. ПОП, К. ПАИШ
Окисление метанола к формальдегиды на окисных катализаторах Mo-Fe.
I. Математическая модель массового баланса 284
Г. ЛУПАШКУ, М. ЧИОБАНУ, НИНА ЦЫМБАЛЮК, МАРИЯ ТЕОДОРЕСКУ, ГАБРИЕЛА ДИМА, ЭЛЕНА ВЛАД
Адсорвция нескольких производных анилина в водных растворах на разных видов активного угля 291
Д. НЕГОЮ, МИРЕЛА КАЛИНЕСКУ, АНКА ЭМАНДИ, ТУДОР РОШУ, ЛИДИЯ ПАРУТА
Комплексные соединения Ni(II), Co(II) и Cu(II) с 4-метоксибензальдегидлолукарбазоном и 4-метоксибензальдегидтиополукарбазоном 300
ВЕРОНИКА ПОП, ВИОЛЕТА ТУДОР
Полиядерные комплексные соединения на основе аниона триоксалатохромата (III) с металлическими ионами d^{10} 306
МИРЕЛА ГЕОРГИШОР, МИХАЭЛА УНГНРЕАНУ
Изучение процессов электрода при окислении на платине и графите моно-октил-эфир адипиновой кислоты 310
МИХАЭЛА УЛЬМАНУ, ИЛДИКО АНГЕР
Изучение идентификации новых материалов с поглощающими характеристиками для удаления иона меди в раздавленных растворах 316
С. ДРАГАН
Кинетическое изучение процесса десульфурации газов с содержанием окиси кальции 321
О. ПОПА, Ф. БУНУШ
Освоение урана в фосфонитрическом растворе 327
М. ГЛИГАН, А. РАДОЙ, С. ДРОНКА, К. БИДИАН, ДАНИЕЛА РАДУ, Д. АКСЕНТЕ
Экспериментальная установка для выделения изотопов окиси путём дистилляции окиси азота при низких температурах 335
С. ГОКАН, В. ФУРДУЙ
Оптимизация система тройного элюента для выделения несколких комплексов в категории летучего масла путём тонкослойной хроматографии 340
М. ПОПА, ВИКТОРИЯ КОЖОКАРУ, ВИРДЖИНИЯ ДАСКАЛЕСКУ
Коррозия пержавеющих сталей в уксусной кислоте 345
К. ТАКА
Нужный оборот для реализации суспензии в польных, оферических сосудах с радиальными перегородками 352
К. ПАТРАЩЙОЮ, В. МАРИНОЮ
Развитая автомптическая система для трубчатой печи в установке атмосферной и вакуумной дистилляции нефти. I. Математическое моделирование с жигания и термического перехода 357
М. ЗАМФИР
БИОТЕХНОЛОГИЯ 370

Желающие вступить в переписку с авторами могут обращаться по следующему адрессу:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

VALERIU V. JINESCU

Regimurile tranzitorii și legile lor

C.Z.: 001.6:531

Transient regime is defined and there are analysed the features of transient regimes in nature, in technique and in society. There are pointed out the measures that restrict the transition duration between two values of a certain parameter (pressure, temperature, position, energy etc.). On this basis there are established the conditions to be fulfilled by the effective duration of a transition, both from the point of view of the phenomenon or process analysed and from the economic point of view.

Examples are given of transient regimes in technique, in society and in the nature. It results that the duration of a transient regime should be established, by calculation, for each individual case. It is not a subjective measure, hence should not be chosen by chance.

In the end, there are established and stated three specific laws of transient regimes.

Particularitățile regimului tranzitoriu

Prin regim tranzitoriu în desfășurarea unui fenomen sau proces oarecare, se înțelege trecerea de la o stare de echilibru temporar la o nouă stare de echilibru temporar, într-un interval de timp finit.

Un proces sau un fenomen este pus în evidență prin variația a cel puțin unui parametru caracteristic. De exemplu, la încălzirea unui corp, parametrul caracteristic este temperatura, T; la deplasarea unui corp-spațiul parcurs, x; la presurizarea unui recipient-presiunea p; în societate-nivelul de trai etc.

Ca urmare, regimul tranzitoriu este analizat prin raportarea acestuia la evoluția în timp a parametrului caracteristic al procesului analizat.

Se notează, în general, N-parametrul caracteristic al unui proces sau fenomen oarecare. Viteza de variație a parametrului caracteristic are expresia:

$$v_N = \frac{dN}{dt} \tag{1}$$

în care t este timpul.

Trecerea de la nivelul N_1 la nivelul N_2 (sau invers de la N_2 la N_1) în intervalul de timp $\Delta t = t_2 - t_1$ se poate face pe o mulțime de căi, atâtea căi câte curbe pot fi trasate între nivelurile N_1 și N_2. De exemplu, între punctele A și B (fig. 1) trecerea se poate face, în principiu, pe următoarele trasee:

- AA_1B sau AA_2B, ceea ce înseamnă o trecere bruscă, cunoscută sub denumirea de salt treaptă ($t \to 0$) la $t = t_1$ și respectiv la $t = t_2$;
- curba 1, cu viteza v_N variabilă, dar crescătoare în timp (fig. 1b);
- curba 2, cu viteză v_N constantă în timp;
- curba 3, cu viteza v_N variabilă, descrescătoare continuu în timp;

Prof. dr. ing. VALERIU V. JINESCU, Universitatea Politehnica București, Facultatea de Inginerie Mecanică

- curba 4, cu punct de inflexiune, C, cu viteză variabilă, și anume cu v_N crescător în intervalul AC și v_N descrescător în intervalul CB (fig. 1, b). Curba $v_N(t)$ se caracterizează printr-un maxim la $t=t_3$;

- curba 5, cu punct de inflexiune, C, cu viteză v_N descrescătoare în primul interval (AC) și cu viteza v_N crescătoare în intervalul următor (CB). În acest caz, în opoziție cu cazul curbei 4, dependența $v_N(t)$ se caracterizează printr-un minim la $t=t_3$.

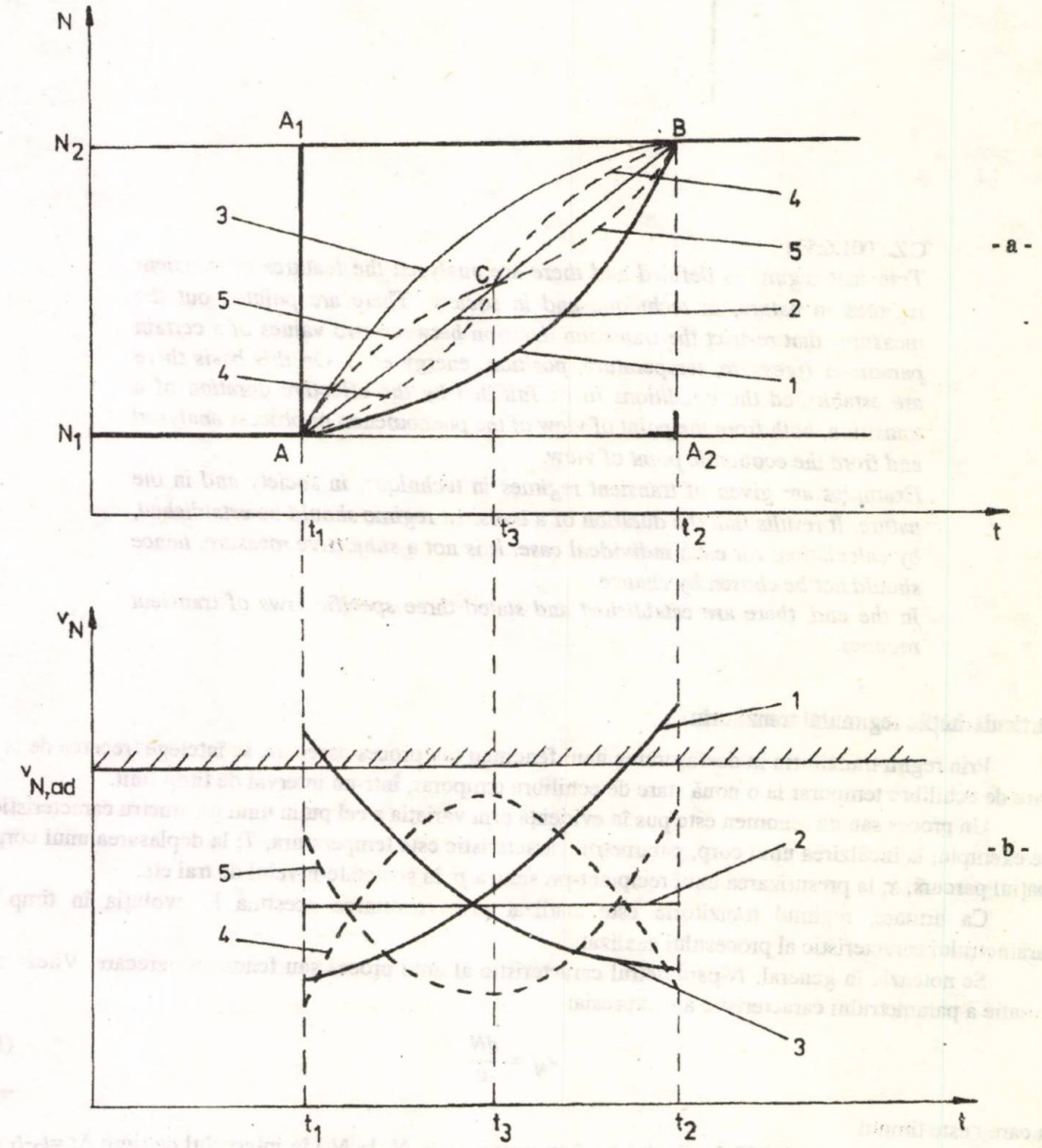


Fig. 1. Regimuri tranzitorii posibile la trecerea de la nivelul N_1 la nivelul N_2 (a) și variația vitezei de variație a lui N în timp (b) pentru curbele 1÷5

Trecerea de la un nivel la altul se poate face continuu cu viteză v_N variabilă continuu în timp (fig. 1), sau discontinuu (fig. 2). Trecerea discontinuă poate fi:

- cu viteză v_N=constantă pe unele intervale, separate de intervale cu $v_N = 0$ (fig. 2).

- cu viteze diferite de trecere, și anume cu viteze mai mari pe intervale impare (Δt_1, Δt_3, Δt_5,...) și cu viteze corespunzător mai mici pe intervale pare (fig. 3). În cazul simplu, $v_{N1}=v_{N3}=v_{N5}=...$, iar $v_{N2}=v_{N4}=v_{N6}=...$, însă $v_{N1}>v_{N2}$

În general, însă $v_{N1}>v_{N3}>v_{N5}...$ și $v_{N2}>v_{N4}>v_{N6}>...$ (fig. 3);

cu viteză descrescătoare (sau crescătoare) variabilă în trepte (fig. 4).

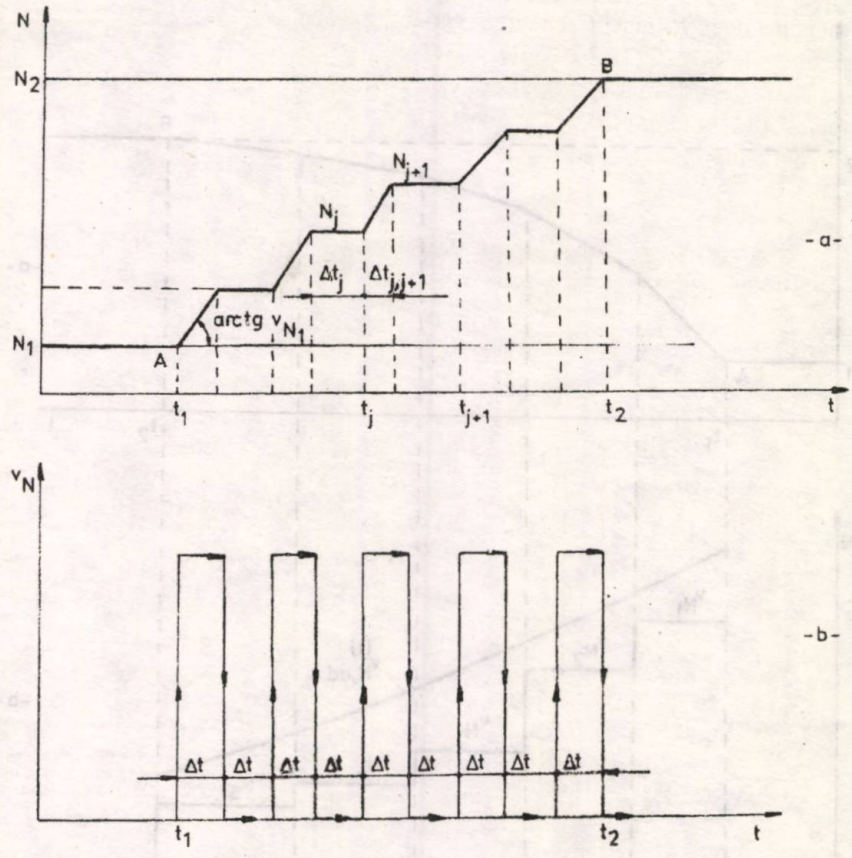


Fig. 2. Regim tranzitoriu în trepte (*a*) și variația corespunzătoare a lui v_N (*b*)

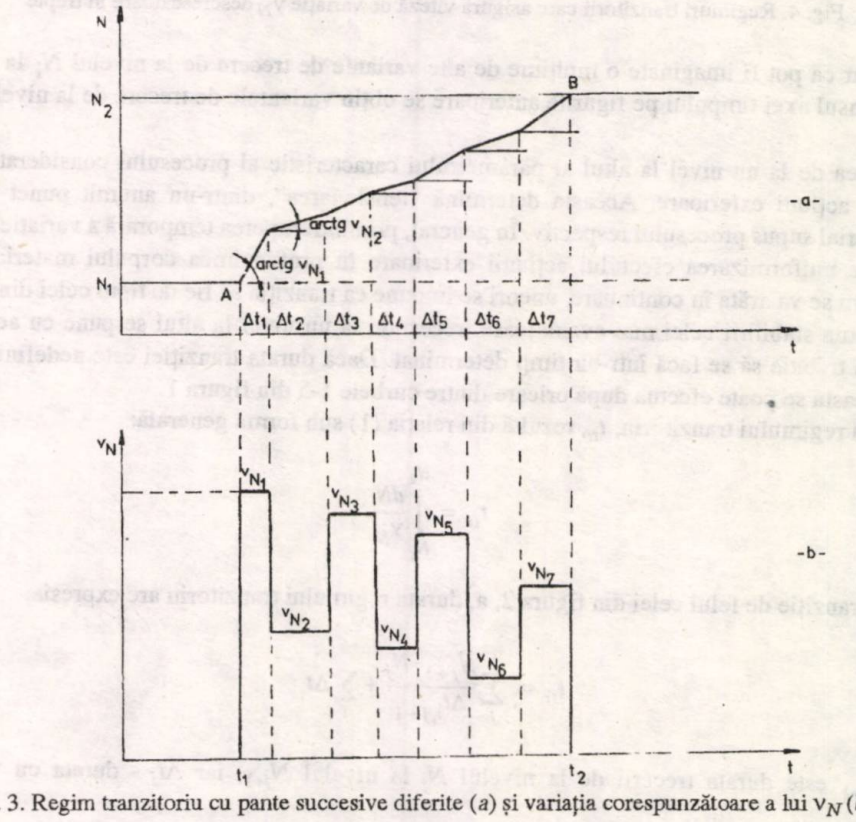


Fig. 3. Regim tranzitoriu cu pante succesive diferite (*a*) și variația corespunzătoare a lui v_N (*b*)

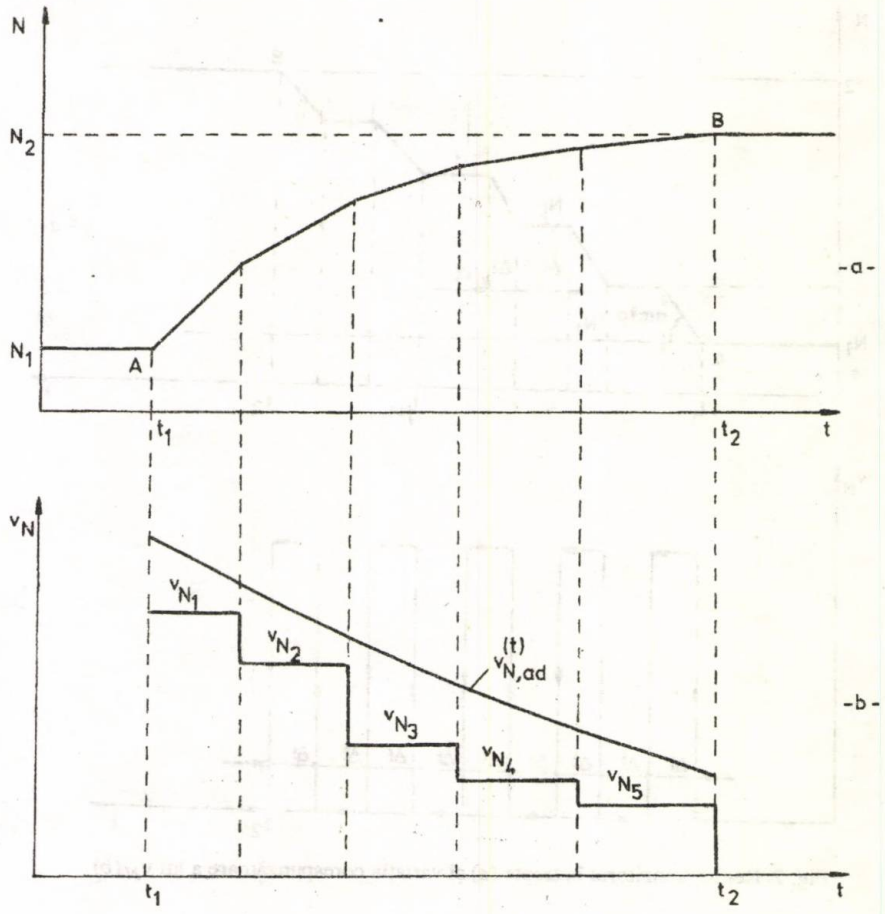


Fig. 4. Regimuri tranzitorii care asigură viteză de variație v_N descrescătoare în trepte

Desigur că pot fi imaginate o mulțime de alte variante de trecere de la nivelul N_1 la N_2. Dacă se inversează sensul axei timpului pe figurile anterioare se obțin variantele de trecere de la nivelul $N_2>N_1$ la N_1 etc.

Trecerea de la un nivel la altul al parámetrului caracteristic al procesului considerat, se produce datorită unei acțiuni exterioare. Aceasta determină "tensionarea", dintr-un anumit punct de vedere a corpului material supus procesului respectiv. În general, prin întreruperea temporară a variație lui N (fig. 2, a) se produce uniformizarea efectului acțiunii exterioare în profunzimea corpului material. Din acest motiv, așa cum se va arăta în continuare, uneori se impune ca tranziția să fie de tipul celei din figura 2.

Problema stabilirii celei mai avantajoase treceri de la un nivel la altul se pune cu acuitate atunci când tranziția trebuie să se facă într-un timp determinat. Dacă durata tranziției este nedefinită, atunci, în principiu, aceasta se poate efectua după oricare dintre curbele 1-5 din figura 1.

Durata regimului tranzitoriu, t_{tr}, rezultă din relația (1) sub forma generală:

$$t_{tr} = \int_{N_1}^{N_2} \frac{dN}{v_N} \tag{2}$$

La o tranziție de felul celei din figura 2, a, durata regimului tranzitoriu are expresia:

$$t_{tr} = \sum_j \frac{N_{j+1} - N_j}{\Delta t_{j,j+1}} + \sum_i \Delta t_i \tag{3}$$

în care $\Delta t_{j,j+1}$ este durata trecerii de la nivelul N_j la nivelul N_{j+1}, iar Δt_i - durata cu $v_N=0$ (durata "odihnei").

Din cele ce preced rezultă că elementele importante ale regimului tranzitoriu sunt valorile nivelurilor extreme N_1 și N_2 și durata trecerii între acestea, t_{tr}. Ele sunt corelate prin intermediul relațiilor (1), (2) sau (3).

De exemplu, dacă N înseamnă energie, atunci trecerea de la nivelul de energie E_1, la nivelul de energie E_2 se face cu viteza momentană:

$$v_E(t) = \frac{dE}{dt} \tag{4}$$

care, prin definiție, înseamnă putere. Deci, în acest caz $v_E(t)=P(t)$ este puterea efectivă a tranziției de la nivelul E_1 la nivelul E_2 al energiei. Dacă puterea mașinii, care produc trecerea de la valoarea E_1 la valoarea $E_2>E_1$ a energiei, este mare, evident că durata t_{tr} va fi mică. Un motor termic cu puterea de 100kW asigură trecerea de la viteza zero ($E_1=0$) la viteza w_2=100 km/h - corespunzătoare energiei cinetice $E_2(w_2)$, într-un interval de timp mai scurt decât unul de 60 kW.

La deplasarea pe o distanță x, durata depinde de viteza de deplasare:

$$v_x = \frac{dx}{dt} \tag{5}$$

La încălzirea unui corp material cu un flux termic q, între temperaturile T_1 și T_2, viteza de variație a temperaturii are expresia:

$$v_T = \frac{dT}{dt} \tag{6}$$

Din ultimele două relații se obține expresia pantei curbei de variație a temperaturii pe direcția x:

$$\frac{dT}{dx} = \frac{v_T}{v_x} \tag{7}$$

În general, viteza v_N nu poate fi aleasă la întâmplare. Ea trebuie determinată ținând seama de unele implicații tehnice și economice.

Limitările tranziției

Practic, nu există salturi treaptă de tipul AA_1B sau AA_2B (fig. 1a). Teoretic însă, atunci când v_N este foarte mare, se poate admite că trecerea de la N_1 la N_2 se face instantaneu. Așa se întâmplă, de exemplu, la transmiterea unor semnale electrice în componentele electronice, electrotehnice etc. În marea majoritate a cazurilor concrete tranziția se face într-un interval de timp definit și limitat, t_{tr}.

Experimentele ca și observațiile practice au arătat că [1], din punct de vedere tehnic, social etc., viteza de variație trebuie limitată pentru a menține integritatea corpului material sau sistemului aflat în tranziție. Cu alte cuvinte se impune condiția:

$$v_N < v_{N,cr} \tag{8}$$

în care v_N este viteza efectivă de variație a parametrului N, iar $v_{N,cr}$ - valoarea critică a lui v_N.

Dacă $v_N \geq v_{N,cr}$ se atinge sau se depășește o anumită stare critică nedorită a corpului material sau a sistemului în cauză. Practic, se utilizează condiția,

$$v_N \leq v_{N,ad} \tag{9}$$

unde:

$$v_{N,ad} = \frac{v_{N,cr}}{c_N}$$

este viteza de variație a parametrului N, iar $c_N > 1$ - coeficient de siguranță față de starea considerată critică și caracterizată prin valoarea $v_{N,cr}$.

Din punct de vedere economic este necesar ca durata regimului tranzitoriu să fie cât mai scurtă. De exemplu, într-un proces ciclic (fig. 5) de perioadă t_c, se disting:

– regimurile tranzitorii I și III, de durate Δt_1 și Δt_3;

– regimurile staționare II și IV, de durate Δt_2 și Δt_4.

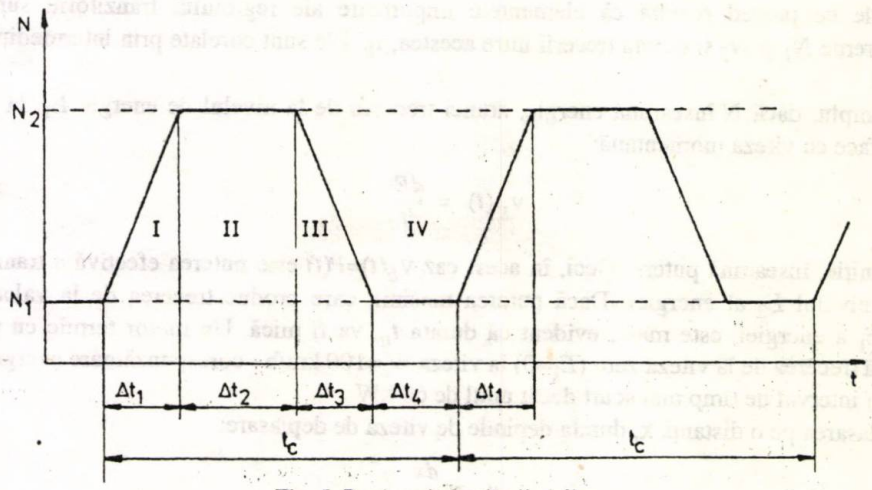


Fig. 5. Regimuri tranzitorii ciclice

În cadrul unui ciclu de durată t_c, durata utilă este $\Delta t_2 + \Delta t_4$. În consecință, randamentul de utilizare a timpului are expresia:

$$\eta_t = \frac{\Delta t_2 + \Delta t_4}{t_c}$$

sau:

$$\eta_t = 1 - \frac{\Delta t_1 + \Delta t_3}{t_c} = 1 - \frac{\sum t_{tr}}{t_c} \tag{10}$$

În general, pe o durată t cu cicluri de durate $t_{c,j}$ diferite:

$$\eta_t = 1 - \sum_j \left(\frac{\sum t_{tr}}{t_c} \right)_j \tag{11}$$

în care $\Sigma t_{tr,j}$ este durata regimurilor tranzitorii în cuprinsul ciclului de durată t_{cj}.

Randamentul η_t este cu atât mai mare, cu cât suma duratelor regimurilor tranzitorii este mai mică. Deci, din punct de vedere economic este necesar ca $t_{tr} \longrightarrow 0$, astfel încât $\eta t \longrightarrow 1$.

Dacă se acceptă o anumită valoare pentru η_t, atunci din relația (10), scrisă pentru un regim tranzitoriu, se obține valoarea admisibilă din punct de vedere economic, a duratei tranziției

$$t_{ad,e} = (1 - \eta_t) \cdot t_c \tag{12}$$

Din punct de vedere economic se impune ca durata efectivă a unui regim tranzitoriu

$$t_{tr} \leq t_{ad,e} \tag{13}$$

Pe de altă parte, din relațiile (2) și (9) rezultă că durata efectivă a tranziției, $\Delta N = N_2 - N_1$, trebuie să îndeplinească condiția:

$$t_{tr} \geq t_{ad} \tag{14}$$

unde:

$$t_{ad} = \frac{\Delta N}{v_{N,ad}}$$

Materialele își modifică în timp caracteristicile fizice. Materialele îmbătrânesc, obosesc, se deformează remanent, într-un cuvânt se deteriorează. Ca urmare a acestor transformări interne, valorile caracteristicilor critice se micșorează. În consecință, viteza critică de variație $v_{N,cr}$ se micșorează în timp (fig. 6), respectiv $v_{N,cr}(t) < v_{N,cr}(0)$. De aici rezultă că și $v_{N,ad}(t) < v_{N,ad}(0)$ (fig. 6). Durata regimului tranzitoriu după un timp t va fi:

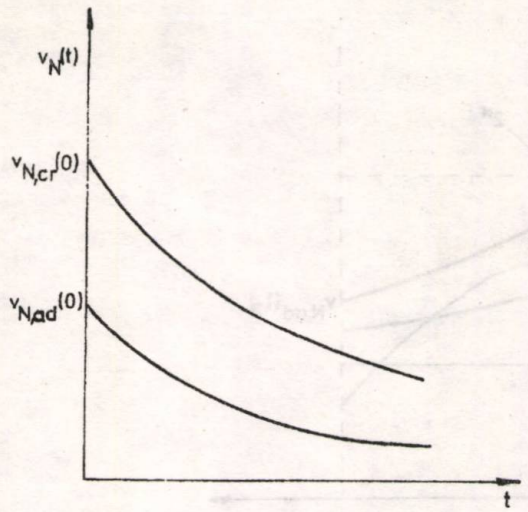


Fig. 6. Micșorarea în timp a valorii critice $v_{N,cr}(t)$ și a valorii admisibile $v_{N,ad}(t)$,a vitezei de variație a parametrului caracteristic N

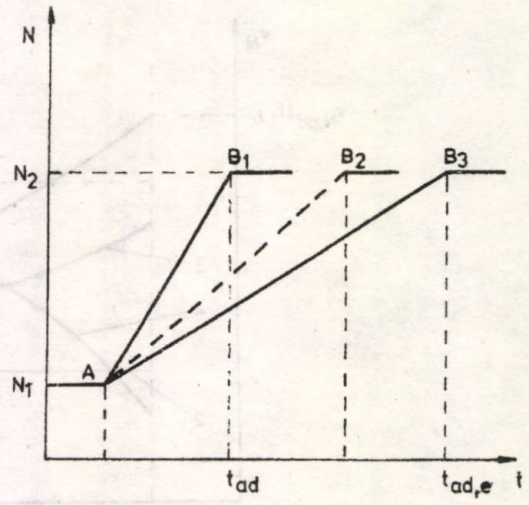


Fig. 7. Regimuri tranzitorii extreme: AB_1 - din condiția de rezistență; AB_3 - din condiția economică. AB_1B_3 - zonă în care să se înscrie curba de tranziție efectivă

$$t_{tr}(t) = \frac{\Delta N}{v_{N,ad}(t)} > t_{tr}(0) = \frac{\Delta N}{v_{N,ad}(0)} \tag{15}$$

Deoarece $v_{N,cr}(t)$ variază în timp, la stabilirea modului de desfășurare a regimului tranzitoriu și deci la stabilirea valorii efective $v_N(t)$ trebuie să se respecte, în orice moment, condiția (9) și deci condiția (14). În consecință, durata minimă economică a regimului tranzitoriu pentru ciclu nu poate fi mai mică decât valoarea t_{ad} dată de relația (14). Ca urmare, durata efectivă a regimului tranzitoriu trebuie să îndeplinească condiția:

$$t_{ad} \leq t_{tr} \leq t_{ad,e} \tag{16}$$

Curba efectivă (AB) trebuie să fie cuprinsă între AB_1 și AB_3 (fig. 7).

Dacă tranziția se produce pe o durată relativ scurtă, fără deteriorarea ireversibilă a materialului, atunci $v_{N,ad} \approx$ constant. Se pune întrebarea dacă, în acest caz, se poate recurge la orice tip de trecere de la N_1 la N_2 (fig. 1).

Pentru a răspunde la această întrebare, pe diagrama $v_N(t)$ din figura 1b se trasează orizontala $v_{N,ad}$. Pe întreg intervalul $\Delta t = t_2 - t_1$ trebuie îndeplinită condiția (9).

Dacă pe intervalul $\Delta t = t_2 - t_1$ se produce deteriorarea materialului, atunci $v_{N,ad}$ se micșorează în timp (fig. 4). În acest caz pentru a îndeplini condiția (9) se recurge la tranziția în trepte, astfel încât pe fiecare interval

$$v_{N,j} \leq v_{N,ad}(t) \tag{17}$$

Pentru cazul în care $v_{N,ad}(t)$ scade în timp, se poate recurge la tranziții conform curbelor 3 sau 4 din figura 1, cu îndeplinirea condiției (17) sau conform dreptei 2, cu condiția (fig. 8):

$$v_N \leq v_{N,ad} \tag{18}$$

Uneori, pentru a efectua tranziția într-un timp determinat cu v_N = constant, viteza v_N după un interval de timp nu mai îndeplinește condiția (9) așa cum este curba 2* din figura 8. În astfel de situații rezolvarea o reprezintă o tranziție cu v_N variabil continuu, conform curbelor 3 sau 4 (fig. 1 și 8) sau în trepte (fig. 2-4).

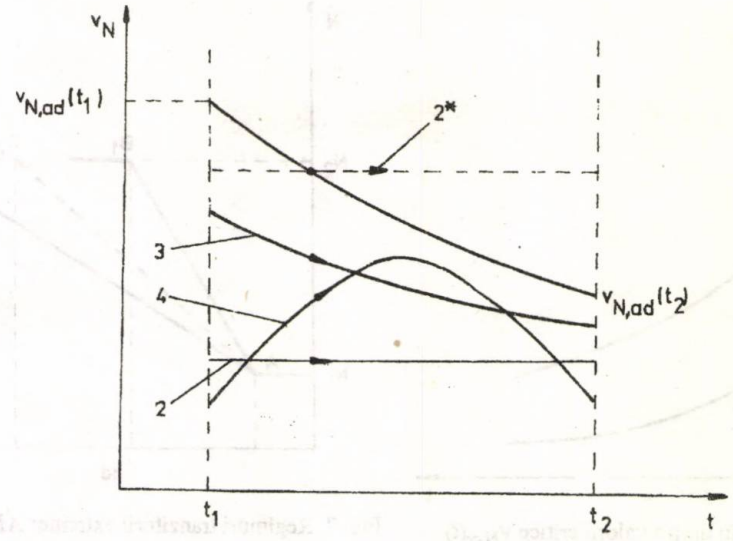


Fig. 8. Variația valorii efective a lui v_N, astfel încât să fie îndeplinită condiția (9).
Curbele *2*, *3* și *4* corespund figurii 1*a*

Regimuri tranzitorii în natură

În natură nu există stagnare. Materia, corpurile materiale, la nivel macroscopic sau microscopic se transformă continuu, se mișcă, cu alte cuvinte trec de la o stare la alta. La scara de timp a existenței umane aceste transformări uneori pot fi greu sesizabile, în schimb la scara macrocosmosului ele există și se manifestă ca atare. Deci, starea tranzitorie este o stare naturală.

Materia, corpurile materiale stabile, se află, în permanență, în echilibru dinamic. Dar acest echilibru dinamic se află într-o tranziție permanentă. Parametrii implicați în menținerea echilibrului în timp nu au valori fixe. Ei se modifică treptat, odată cu tranziția; este o tranziție echilibrată.

De exemplu, plantele, copacii cresc pe toată durata vieții lor. Un stejar crește chiar și după 150 de ani, cu circa 8 cm pe an [2]. La început creșterea plantelor este exponențială, iar după atingerea unei anumite mase vii critice, specifică speciei respective de plantă, creșterea se atenuează. Acest proces de creștere poate fi descris cu ajutorul curbei de tranziție din figura 9, în care X reprezintă masa plantei, iar X_o este masa critică a acesteia.

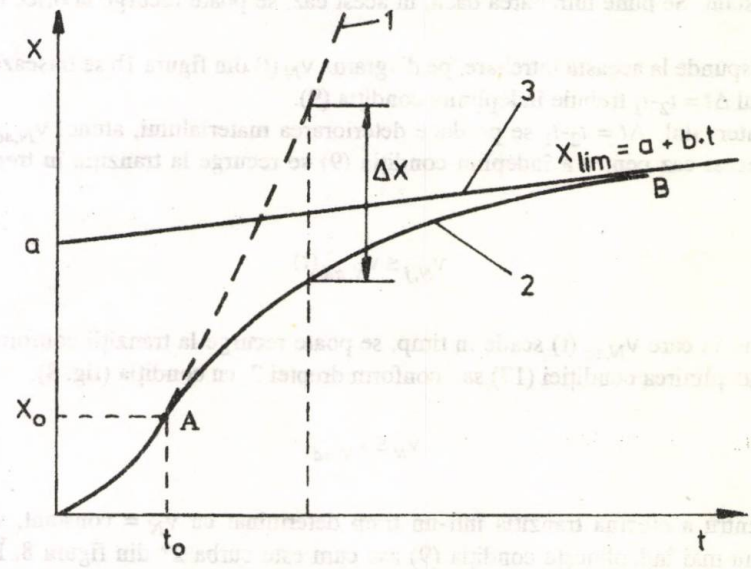


Fig. 9. Variația atenuată a lui $X(t)$ cu asimptotă înclinată;
X - parametru caracteristic al fenomenului sau procesului analizat

La mamifere, după ce complexitatea prescrisă (naturală) a organismului a fost atinsă, creşterea încetează. Acest proces de creştere poate fi descris cu ajutorul curbelor de tranziţie din figura 10, sau cu oricare dintre curbele 1-5 din figura 1a. După încetarea creşterii, celulele organismului se reînnoiesc continuu la anumite intervale de timp. Corpul omenesc, de exemplu, se reînnoieşte cu o periodicitate de aproximativ şapte ani. Totodată se produce îmbătrânirea organismului.

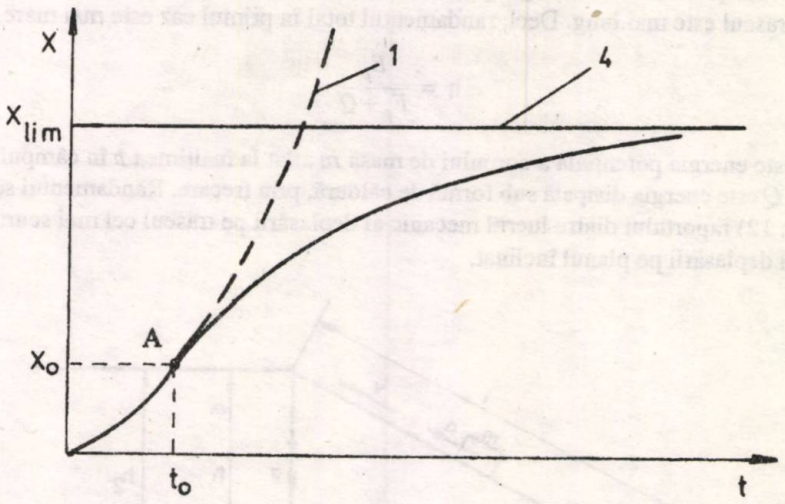


Fig. 10. Variaţia atenuată a lui $X(t)$, cu asimptotă orizontală la $X=X_{lim}$

Uneori în natură se produc, în timp, acumulări cantitative care, ulterior, determină salturi calitative. Saltul reprezintă o discontinuitate, în schimb acumulările cantitative reprezintă o tranziţie continuă.

Este deci evident că, în natură, materia se află într-o tranziţie continuă, peste care uneori se pot suprapune tranziţii în salturi. Tranziţia poate fi evolutivă sau involutivă. În natură tranziţia de la un nivel la altul se face pe drumul corespunzător variaţiei minime a energiei implicate. De exemplu, alunecarea unui corp pe o suprafaţă înclinată se face pe linia de cea mai mare pantă. Corpul *M* (fig.11) se va deplasa pe un plan înclinat *P* în lungul dreptei *MA* (linia de cea mai mare pantă) şi nu în lungul lui *MB* etc. Dreapta *MA* este cea mai scurtă dintre toate dreptele posibile de deplasare. Pe un traseu mai scurt consumul de energie este mai redus, iar durata deplasării, dacă se face fără întreruperi, este mai mică, decât pe un traseu mai lung.

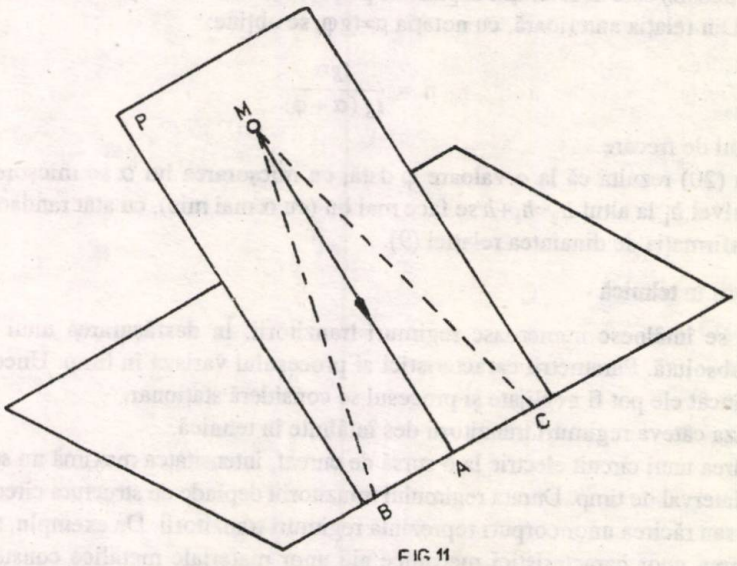


FIG 11

Fig. 11. Deplasarea corpului M pe un plan înclinat

Urcarea unei pante, de exemplu pe un munte, se poate face direct, deci pe linia de cea mai mare pantă, sau pe un traseu şerpuit, deci pe o succesiune de plane înclinate, însă cu înclinarea mai mică decât a liniei de cea mai mare pantă. În primul caz, consumul de energie poate fi mai mic, după cum şi durata deplasării va fi mai mică decât în al doilea caz. În schimb în primul caz puterea necesară $v_E=dE/dt$, unde E este energia totală consumată, este mai mare decât în al doilea caz.

În primul caz, pierderile de energie prin frecare pe un traseu mai scurt sunt mai mici decât în al doilea caz când traseul este mai lung. Deci, randamentul total în primul caz este mai mare. Randamentul,

$$\eta = \frac{E_p}{E_p + Q} \tag{19}$$

unde $E_p=m.g.h$ este energia potenţială a corpului de masă m aflat la înălţimea h în câmpul gravitaţional cu acceleraţia g, iar Q este energia disipată sub formă de căldură, prin frecare. Randamentul se mai poate scrie şi sub forma (fig. 12) raportului dintre lucrul mecanic al deplasării pe traseul cel mai scurt (pe verticală) şi lucrul mecanic al deplasării pe planul înclinat,

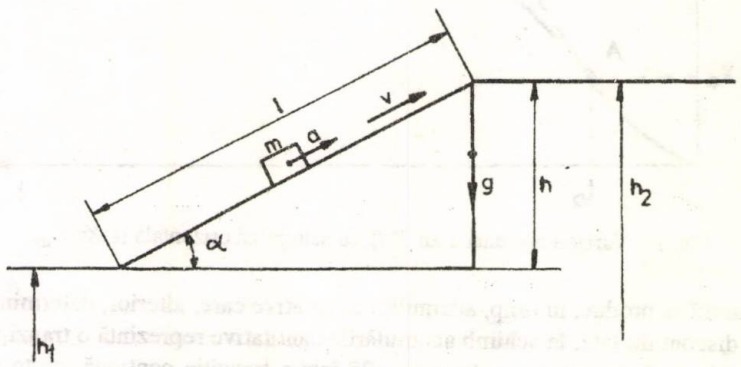


Fig. 12. Urcarea unui corp de masă m pe un plan înclinat, în câmp gravitaţional

$$\eta = \frac{(mg)\cdot h}{(ma)\cdot l}$$

în care $a=g(\sin\alpha+\mu\cos\alpha)$ este acceleraţia deplasării pe planul înclinat, iar μ - coeficientul de frecare dintre corpul m şi plan. Din relaţia anterioară, cu notaţia $\mu=tg\varphi$, se obţine:

$$\eta = \frac{tg\alpha}{tg(\alpha+\varphi)} \tag{20}$$

unde φ este unghiul de frecare.

Din relaţia (20) rezultă că la o valoare φ dată, cu micşorarea lui α se micşorează h. Deci, cu cât trecerea de la un nivel h_1 la altul $h_2=h_1+h$ se face mai lin (cu α mai mic), cu atât randamentul este mai mic. Aceasta justifică afirmaţia de dinaintea relaţiei (9).

Regimuri tranzitorii în tehnică

În tehnică se întâlnesc numeroase regimuri tranzitorii. În desfăşurarea unui proces oarecare nu există stabilitate absolută. Parametrii caracteristici ai procesului variază în timp. Uneori variaţiile acestea sunt atât de mici încât ele pot fi neglijate şi procesul se consideră staţionar.

Vom analiza câteva regimuri tranzitorii des întâlnite în tehnică.

La conectarea unui circuit electric la o sursă de curent, intensitatea maximă nu se atinge instantaneu, ci într-un anumit interval de timp. Durata regimului tranzitoriu depinde de structura circuitului electric.

Încălzirea sau răcirea unor corpuri reprezintă regimuri tranzitorii. De exemplu, tratamentele termice pentru îmbunătăţirea unor caracteristici mecanice ale unor materiale metalice constă din două regimuri tranzitorii (unul de încălzire şi altul de răcire) separate de un regim staţionar de durată determinată (fig. 13). Temperatura de tratament, T_t, durata, t_s şi viteza de variaţie a temperaturii, v_T, caracterizează tratamentul termic prin efectele care se obţin. De exemplu, răcirea unei piese în aer durează mai mult (t'_2) decât răcirea acesteia în apă (t_2).

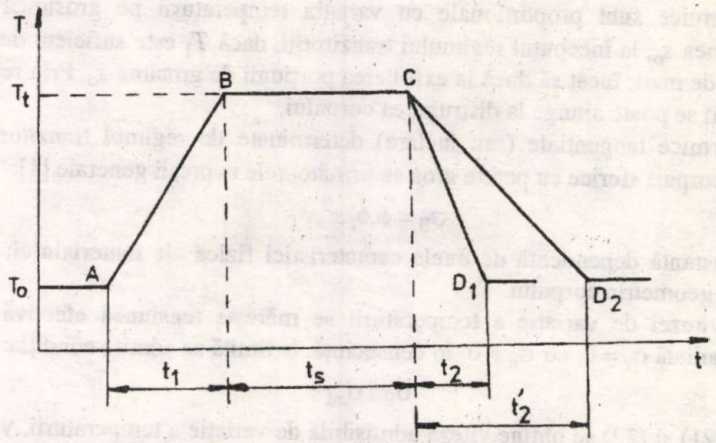


Fig. 13. Succesiunea regimurilor termice la un tratament termic

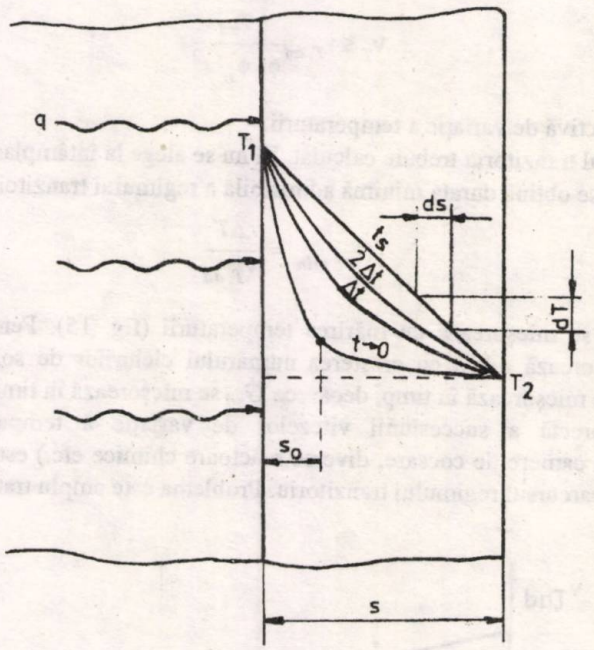


Fig. 14. Variația temperaturii pe grosimea s a unui corp, datorită încălzirii cu fluxul termic q

Durata răcirii determină structura microscopică a metalului [3] și prin aceasta îi îmbunătățește unele caracteristici (de exemplu, rezistența la rupere, duritatea sau plasticitatea și deci prelucrabilitatea etc.). Pe durata regimului tranzitoriu de încălzire a unei piese cu un flux termic, q, variația temperaturii pe grosimea s (fig. 14) evoluează în timp de la t —> 0 la t_s, când se atinge regimul staționar. La regim staționar, diferența de temperatură între două straturi adiacente ale corpului este minimă.

$$dT_{max} = \frac{T_1 - T_2}{s} \cdot ds$$

Dacă la t=0 suprafața corpului, aflată la temperatura T_o, este pusă în contact cu un fluid de temperatură $T_1 >> T_o$, datorită fluxului termic q (fig. 14) curba de variație a temperaturii pe grosimea corpului se modifică în timp (corespunzător perioadei tranzitorii) până la stabilirea echilibrului termic (corespunzător regimului staționar). La începutul regimului tranzitoriu ($t \rightarrow 0$) temperatura variază puternic pe o grosime $s_o << s$. Panta curbei de variație a temperaturii pe grosimea s_o este maximă:

$$\left(\frac{dT}{ds}\right)_{max} \approx \frac{T_1 - T_2}{s_o}$$

Tensiunile termice sunt proporționale cu variația temperaturii pe grosimea peretelui [1]. În consecință, pe grosimea s_o, la începutul regimului tranzitoriu, dacă T_1 este suficient de mare se pot naște tensiuni termice atât de mari, încât să ducă la exfolierea porțiunii de grosime s_o. Prin repetarea unor astfel de regimuri tranzitorii se poate ajunge la distrugerea corpului.

Tensiunile termice tangențiale (sau inelare) determinate de regimul tranzitoriu în plăci plane, corpuri cilindrice și corpuri sferice cu perete gros au următoarele expresii generale [1]:

$$\sigma_\theta = \phi.\phi_f.s^2.v_T \tag{21}$$

în care ϕ este o constantă dependentă de unele caracteristici fizice ale materialului; ϕ_f - coeficient de formă, dependent de geometria corpului.

Cu mărirea vitezei de variație a temperaturii se mărește tensiunea efectivă σ_θ. La suprafața corpului, tensiunea radială $\sigma_r = 0$, iar $\sigma_\theta \neq 0$. În consecință, la limită se admite condiția:

$$\sigma_\theta \leq \sigma_{ad} \tag{22}$$

Din relațiile (21) și (22) se obține viteza admisibilă de variație a temperaturii, $v_{T,ad}$. Pentru a evita distrugerea corpului se impune respectarea condiției generale (9). Din relațiile (21), (22) și (9) se obține

$$v_T \leq v_{T,ad} \frac{\sigma_{ad}}{\phi \cdot \phi_s \cdot s^2} \tag{23}$$

în care v_T este viteza efectivă de variație a temperaturii.

Rezultă că regimul tranzitoriu trebuie calculat. El nu se alege la întâmplare.

Pe baza lui $v_{T,ad}$ se obține durata minimă admisibilă a regimului tranzitoriu,

$$(t_{tr})_{min} = \frac{\Delta T}{v_{T,ad}} \tag{24}$$

În general $v_{T,ad}$ se micșorează cu mărirea temperaturii (fig. 15). Pentru materialele supuse la oboseală. $v_{T,ad}$ se micșorează odată cu creșterea numărului ciclurilor de solicitare. De asemenea, în condiții de fluaj, $v_{T,ad}$ se micșorează în timp, deoarece G_{ad} se micșorează în timp [4].

Determinarea corectă a succesiunii vitezelor de variație a temperaturii la echipamentele termomecanice (turbine, camere de cocsare, diverse reactoare chimice etc.) este esențială, pentru a evita distrugerea acestora pe parcursul regimului tranzitoriu. Problema este amplu tratată în lucrarea [1].

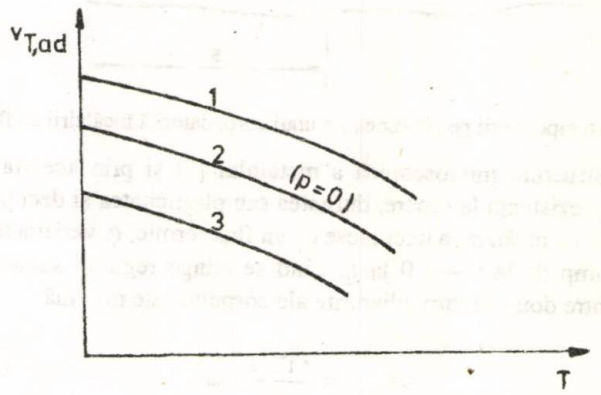


Fig. 15. Dependența de temperatură a vitezei admisibile de variație a temperaturii pentru un corp cu perete gros din oțel [1]: *1*-încălzire sub presiune; *2*-încălzire sau răcire fără presiune (p=0); *3*-răcire sub presiune

În lucrarea [6], de exemplu, sunt expuse diagrame de variație a temperaturii pentru cuptoare cu îzidire de protecție din petrochimie. Respectarea duratelor regimurilor tranzitorii cuprinse în aceste diagrame este esențială pentru păstrarea integrității îzidirii de protecție.

Un alt pararnetru important al regimurilor tranzitorii în industrie este presiunea. Îndeosebi la presurizarea recipientelor la presiuni relativ mari, conducerea regimului tranzitoriu este importantă pentru asigurarea integrității acestuia. În figura 16 este redat regimul de presurizare și de depresurizare la proba de presiune a unui recipient cu perete gros dintr-o instalație de fabricare a amoniacului.

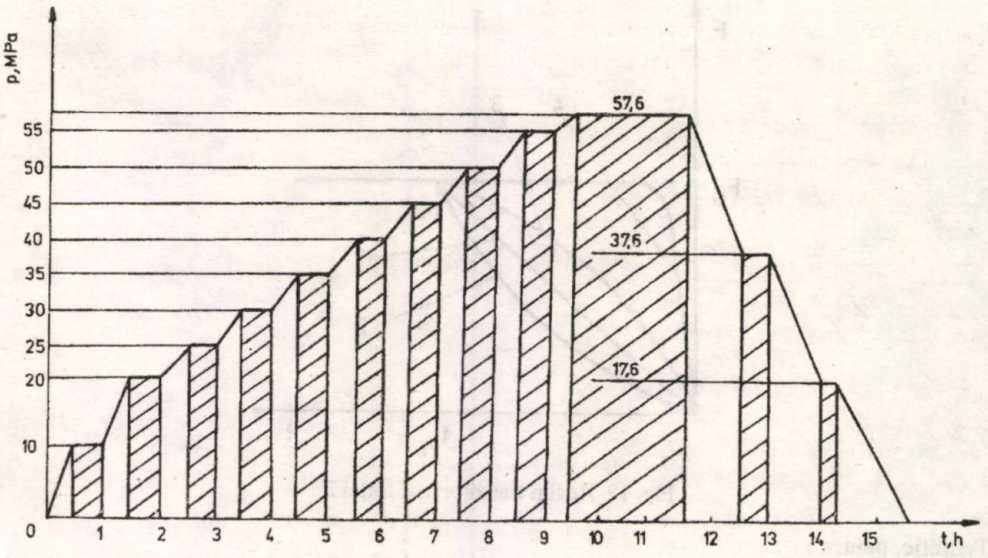


Fig. 16. Variația presiunii (presurizare, menținere și depresurizare) la proba de presiune hidraulică a unui corp cilindric cu perete gros

Regimul tranzitoriu termic este influențat de prezența presiunii. Viteza de încălzire admisibilă la un recipient presurizat în prealabil, $v_{T,ad}$ (p), este mai mare decât la același recipient, însă nepresurizat, $v_{T,ad}$. Pe de altă parte, viteza de răcire la un recipient presurizat este, în valoare absolută, mai mică decât la același recipient nepresurizat (fig. 15).

Durata regimului tranzitoriu termic este și ea influențată de prezența sau absența presiunii. Durata încălzirii sub presiune este mai mică decât durata încălzirii fără presiune. Durata răcirii fără presiune este mai mică decât durata răcirii sub presiune. Ca urmare, durata totală minimă a sumei celor două regimuri tranzitorii (de încălzire și de răcire), pentru un recipient sub presiune se obține dacă încălzirea se face sub presiune, iar răcirea fără presiune [1].

Unele procese chimice, de exemplu (fig. 17), impun regimuri tranzitorii pentru presiune și pentru temperatură, atât la încărcare (I), cât și la descărcare (II). În acest caz randamentul de utilizare a timpului este relativ mic.

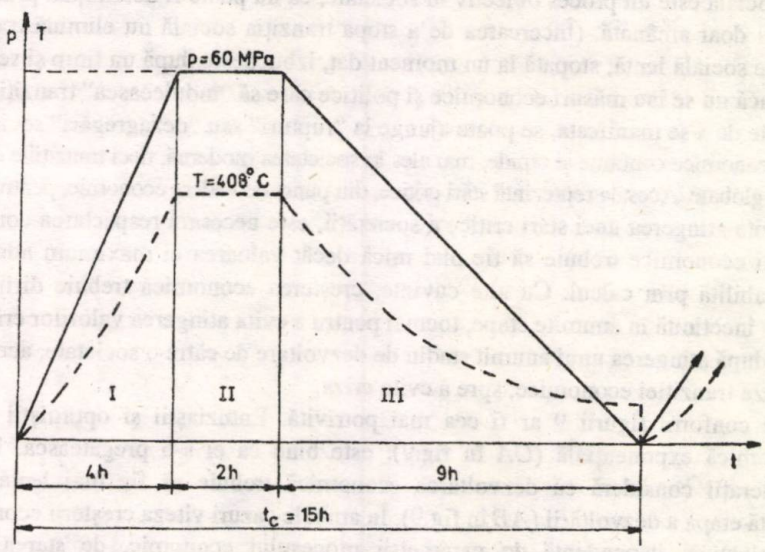


Fig. 17. Regim de funcționare ciclică a unui reactor de înaltă presiune dintr-o instalație de oxosinteză [5], cu regim tranzitoriu simultan de presiune și de temperatură, atât la încărcare (I), cât și la descărcare (II)

La solicitarea unui corp material cu o forță F, aceasta crește de la zero la valoarea ei nominală F_n, într-un anumit interval de timp (fig. 18). Regimul tranzitoriu se poate desfășura după una dintre curbele din figura 18. Dacă corpul este deformabil, atunci acțiunea forței F produce un lucru mecanic care, în perioada tranzitorie, depinde atât de comportarea materialului corpului, cât și de viteza, $v_F = dF/dt$, de variația forței.

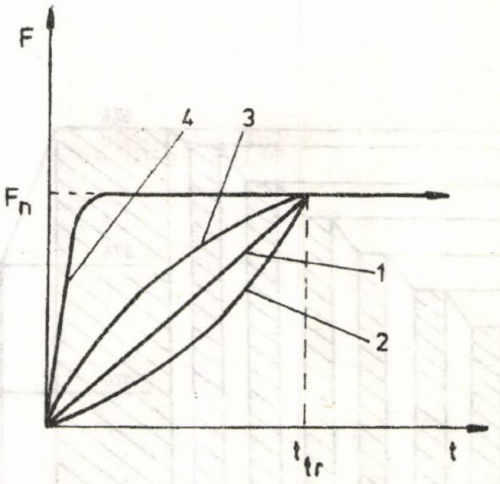


Fig. 18. Regim tranzitoriu al forței F

Teoretic, pentru :

$t_{tr} \to 0$, sarcina crește brusc și se obține solicitare prin șoc ($v_F \to \infty$);

$t_{tr} \to \infty$, sarcina crește extrem de lent și se obține solicitare statică ($v_F \to 0$);

$t_{tr} \neq 0$, însă are valoare finită, sarcina crește după una dintre curbele 2 sau 3 din figura 18 și solicitarea este rapidă. În cazul variației liniare a lui F (curba 1), $n = 1$.

Pentru a obține același efect (de exemplu, Δx) valoarea energiei consumate depinde de viteza de variație a acțiunii exterioare (v_F) sau de durata regimului tranzitoriu (t_{tr}). Cu cât durata regimului tranzitoriu este mai mică, cu atât energia necesară obținerii unui anumit efect este mai mare.

În consecință, atunci când proiectăm un regim tranzitoriu trebuie să ținem seama nu numai de durata tranziției, ci și de disponibilitatea energetică pentru efectuarea tranziției.

Regimuri tranzitorii în societate

Societatea omenească, din momentul constituirii ei în forme primare, a trecut permanent prin tranziții de tot felul. Tranzițiile au fost materiale, economice, politice, culturale etc. Tranzițiile au fost cantitative și/sau calitative.

Tranziția socială este un proces obiectiv în societate, ea nu poate fi desființată prin anumite măsuri de ordin politic, ci doar amânată. (Încercarea de a stopa tranziția socială nu elimină tranziția, ci doar o amână). O tranziție socială lentă, stopată la un moment dat, izbucnește după un timp și se poate manifesta cu viteză mare. Dacă nu se iau măsuri economice și politice care să "îndulcească" tranziția, prin atenuarea tendinței ei naturale de a se manifesta, se poate ajunge la "rupturi" sau "dezagregări" sociale.

Creșterile economice continue și rapide, mai ales în societatea modernă, deci tranzițiile economice rapide, au determinat crize globale. Acestea reprezintă stări critice, din punct de vedere economic, pentru societate.

Pentru a evita atingerea unei stări critice a societății, este necesară respectarea condiției (9): viteza efectivă a creșterii economice trebuie să fie mai mică decât valoarea ei maximum admisibilă. Această valoare trebuie stabilită prin calcul. Cu alte cuvinte, creșterea economică trebuie dirijată și, dacă este necesar, ea trebuie încetinită în anumite etape, tocmai pentru a evita atingerea valorilor critice și intrarea în criză. Rezultă că, după atingerea unui anumit stadiu de dezvoltare de către o societate, aceasta trebuie să-și reducă treptat viteza tranziției economice, spre a evita criza.

O evoluție conform figurii 9 ar fi cea mai potrivită. Entuziaștii și optimiștii văd, în general, dezvoltarea economică exponențială (*OA* în fig.9); este bine ca ei s-o pregătească. Pe de altă parte, înțelepții și ponderații consideră că dezvoltarea economică trebuie să fie mai lentă; ei urmează să pregătească această etapă a dezvoltării (*AB* în fig.9). În ambele cazuri viteza creșterii economice trebuie să fie o mărime obiectivă, dependentă de parametrii procesului economic, de starea societății și de comportarea factorului uman în raport cu schimbările.

Crizele au apărut și deoarece "factorii de decizie politici și economici au subestimat totdeauna schimbările viitoare căci și ei au păşit adesea în viitor cu ochii ațintiți asupra trecutului" [2]. Ei au gândit dezvoltarea viitoare, acceptând-o, prin comparație cu trecutul. Or, problema este de a considera adevărata dinamică a societății. În acest sens, voința politică a tranziției economice și limitele științifice ale unei tranziții fără tensiuni sociale, trebuie corelate.

Viteza tranziției economice trebuie să fie inferioară valorii care poate determina tensiuni sociale, tot așa cum viteza de variație a temperaturii unui corp trebuie să fie inferioară valorii care produce tensiuni termice critice (tensiunea de rupere a materialului corpului la temperatura respectivă).

Unele legi ale regimurilor tranzitorii

S-a observat anterior că:

- starea tranzitorie este o stare naturală; în realitate totul se află în tranziție mai mult sau mai puțin evidentă;

- în desfășurarea sa, orice fenomen sau proces reprezintă o tranziție de la un set de valori ale parametrilor caracteristici, la un alt set de valori ale acestora.

Din analiza efectuată asupra regimului tranzitoriu și din exemplele date, rezultă unele legături care trebuie să existe între parametrii care-l caracterizează; deci niște legi specifice. Acestea sunt:

1. Durata tranziției între două niveluri ale unui parametru de proces este proporțională cu diferența de nivel și invers proporțională cu viteza de variație a parametrului respectiv.

Cu alte cuvinte, durata regimului tranzitoriu între două nivele depinde de drumul urmat.

2. Pentru a păstra integritatea materiei implicată în regimul tranzitoriu, viteza efectivă de variație a parametrului caracteristic trebuie să fie mai mică decât o valoare critică, proprie materialului implicat și procesului considerat.

3. Valoarea critică a vitezei de variație a unui parametru caracteristic regimului tranzitoriu scade în timp datorită deteriorării materiei.

Concluzii

În natură, în societate, în tehnică se întâlnesc nenumărate regimuri tranzitorii. Teoretic, se poate afirma că starea tranzitorie este o stare naturală.

Până în prezent nu s-a făcut o cercetare sistematică a regimurilor tranzitorii. În lucrare se efectuează pentru prima dată o tratare generalizată a acestei probleme.

După definirea regimului tranzitoriu au fost analizate particularitățile acestuia, îndeosebi variantele posibile de variație a vitezei efective de tranziție între două niveluri ale parametrului care caracterizează regimul tranzitoriu.

Se pun în evidență limitările tranziției. Se constată că pentru a menține integritatea corpului material etc. supus tranziției este necesar ca viteza efectivă de tranziție să fie mai mică decât o anumită valoare critică. Pe această bază se determină durata admisibilă a regimului tranzitoriu, t_{ad}, din punct de vedere fenomenologic.

Pe de altă parte, din condiția utilizării economice a duratei într-un proces ciclic, a rezultat durata admisibilă a regimului tranzitoriu din punct de vedere economic, $t_{ad,e}$.

Dacă pe durata efectivă a tranziției $t_{tr} < t_{ad}$ se produc fisuri, se distruge corpul material sau apar dezechilibre sociale etc. Dacă $t_{tr} > t_{ad}$ - tranziția este neeconomică, respectiv randamentul de utilizare a duratei este relativ mic. S-a obținut că durata efectivă a tranziției trebuie să îndeplinească condiția (16); să fie mai mare decât t_{ad} și mai mică decât $t_{ad,e}$.

Se dau exemple de regimuri tranzitorii în natură, în tehnică și în societate. Rezultă că durata unui regim tranzitoriu trebuie calculată. Ea nu este o mărime subiectivă și nu este permisă alegerea la întâmplare a duratei efective a regimului tranzitoriu într-un caz dat. Atunci când se proiectează un regim tranzitoriu, trebuie să se țină seama nu numai de durata tranziției, ci și de disponibilitatea energetică pentru efectuarea tranziției, cu alte cuvinte de puterea de care se dispune pentru efectuarea tranziției.

Pe baza studiului efectuat se enunță trei legi ale regimurilor tranzitorii.

Bibliografie

1. JINESCU, V.V., Utilaj tehnologic pentru industrii de proces, II, Ed.Tehnică, București, 1984
2. MESAROVIC, N. și PASTEL, E., Omenirea la răspântie, Ed.Politică, București, 1975
3. CARTIȘ, I.G., Tratamente termice, Ed.Facla, Timișoara, 1982
4. JINESCU, V.V., Calculul și construcția utilajului chimic, petrochimic și de rafinării, Ed.Didactică și Pedagogică, București, 1983
5. GROSCHOPP, J., Chemische Technik, **30**, nr. 11, 1978
6. PAVEL, A. și NICOARĂ, A., Cuptoare tubulare petrochimice, Ed.Tehnică, București, 1995

Intrat în redacție : 11.III.1997

CLAUDIU TOȘA
VASILE MICLĂUȘ
MONICA TOȘA
ALEXANDRU POP
CSABA PAIZS

Oxidarea metanolului la formaldehidă pe catalizatori oxidici de Mo-Fe

I. Modelul matematic de bilanț de masă

C.Z.: 547.281

It has been demonstrated that the elaboration of the weight count mathematical model in the process of the methanol oxidation to formaldehyde, on Fe-Mo oxidic catalysts, could be done on the basis of two independent stoichiometric equations from all reactions taking place. The two independent equations, on the basis of which are elaborated the algerbric equations of weight count in primary and secondary form have been established. Thus an equation for the catalyst selectivity calculation, which includes only the current concentration of the two compounds was established.

Unul dintre procedeele cele mai răspândite de fabricare a formaldehidei (70% din producția mondială) are la bază oxidarea cu aer a metanolului pe catalizatori de oxizi de molibden și fier [1]. Multiplele avantaje, pe care le prezintă această metodă de fabricare, determină continuarea cercetărilor pentru perfecționarea procesului. Majoritatea lucrărilor apărute sunt destinate elucidării structurii sistemului catalitic, îmbunătățirii selectivității și a proprietăților mecanice, prin adăugarea unor activatori și promotori [2-10]. Sunt puține și incomplete datele referitoare la modelarea matematică a procesului [11, 12].

În cadrul acestei lucrări, se urmărește elaborarea modelului matematic de bilanț de masă, în formă primară și secundară, parte componentă a modelului matematic al reactorului industrial.

Stoechiometria procesului

În condițiile de lucru (presiune, temperatură, concentrație) din reactorul industrial, termodinamic sunt posibile un mare număr de reacții secundare. Datorită selectivității ridicate a catalizatorilor de Fe-Mo s-a constatat că singurul produs secundar al reacției este monoxidul de carbon [13, 14]. Ca urmare, procesele de transformare de masă, ce au loc în reactorul industrial, pot fi reprezentate prin ecuațiile:

$$CH_3OH + 1/2O_2 = CH_2O + H_2O \quad (1)$$

$$CH_3OH + O_2 = CO + 2H_2O \quad (2)$$

$$CH_2O + 1/2O_2 = CO + H_2O \quad (3)$$

Pentru stabilirea modelului matematic de bilanț de masă al procesului industrial de oxidare a metanolului, este necesară cunoașterea ecuațiilor stoechiometrice independente. Numărul acestora poate fi calculat cu ajutorul ecuației (4) [15].

$$L = N - C \quad (4)$$

Conform ecuațiilor (1-3), se poate observa că, în masa de reacție, la un moment dat, există un număr de cinci specii moleculare, cărora le va corespunde matricea asociată elementelor (5).

$$Aa = \begin{array}{c} \\ CH_3OH \\ O_2 \\ CH_2O \\ H_2O \\ CO \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{ccc} C & O & H \end{array} \\ \begin{bmatrix} 1 & 1 & 4 \\ 0 & 2 & 0 \\ 1 & 1 & 2 \\ 0 & 1 & 2 \\ 1 & 1 & 0 \end{bmatrix} \end{array} \quad (5)$$

Ing. CLAUDIU TOȘA, ing. VASILE MICLĂUȘ, ing. MONICA TOȘA, conf. dr. ing. ALEXANDRU POP și ing. CSABA PAISZ, Universitatea "Babeș Bolyai", Cluj-Napoca, Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică

Rangul matricei (5) fiind C=3 și aplicând relația (4), rezultă că numărul ecuațiilor stoechiometrice independente este:

$$L = N\text{-}C = 5\text{-}3 = 2$$

Rezultă că din cele trei ecuații chimice (1-3), doar două sunt liniar independente și ca urmare descrierea matematică a procesului industrial poate fi efectuată numai prin intermediul a două reacții. Identificarea acestora se realizează prin verificarea condiției exprimate de ecuația (6).

$$A_{ri}^{t} A_a = 0 \tag{6}$$

Matricele coloană ale reacțiilor (1-3) sunt redate în tabelul 1.

Tabelul 1
MATRICELE COLOANĂ ALE REACȚIILOR

Componenți	Matricea reacției		
	Ar_1	Ar_2	Ar_3
CH_3OH	-1	-1	0
O_2	-1/2	-1	-1/2
CH_2O	1	0	-1
H_2O	1	2	1
CO	0	1	1

Efectuând produsul matricelor conform ecuației (6) rezultă că toate cele trei ecuații sunt liniar independente și, ca urmare, descrierea matematică a procesului va putea fi efectuată prin oricare pereche de două ecuații din cele trei indicate cu condiția să conțină ecuația pricipală (1). Sunt posibile următoarele două variante:

a) varianta I, care ia în considerare reacțiile succesive (1) și (3);

b) varianta II, care ia în considerare reacțiile paralele (1) și (2).

Modelul matematic de bilanț de masă a fost elaborat pentru ambele variante, pornind de la reacțiile de definiție a gradelor de transformare. Utilizarea gradului de transformare a reactantului valoros pentru caracterizarea cantitativă a evoluției procesului chimic permite dezvoltarea calculului stoechiometric în formă simplă și întocmirea ecuațiilor de bilanț.

a) Pentru varianta I se definesc gradele de transformare a metanolului $\eta_1 = \eta_{Me}$ și a formaldehidei $\eta_2 = \eta_A$.

$$\eta_1 = \eta_{Me} = \frac{n_{Me}^{01} - n_{Me}^{1}}{n_{Me}^{01}} = \frac{n_{O_2}^{01} - n_{O_2}^{1}}{\frac{1}{2} n_{Me}^{01}} = \frac{n_{H_2O}^{1} - n_{H_2O}^{01}}{n_{Me}^{01}} = \frac{n_{A}^{1} - n_{A}^{01}}{n_{Me}^{01}} \tag{7}$$

$$\eta_2 = \eta_A = \frac{n_{A}^{02} - n_{A}^{2}}{n_{A}^{02}} = \frac{n_{O_2}^{02} - n_{O_2}^{2}}{\frac{1}{2} n_{A}^{02}} = \frac{n_{CO}^{2} - n_{CO}^{02}}{n_{A}^{02}} = \frac{n_{H_2O}^{2} - n_{H_2O}^{02}}{n_{A}^{02}} \tag{8}$$

Ținând cont că toți componenții sunt într-o singură fază (gazoasă) și plecând de la ecuațiile de concretizare (9),

$$n_{Me}^{01} = n_{Me}^{0} \qquad n_{A}^{1} = n_{A}^{02} \qquad n_{O_2}^{01} = n_{O_2}^{0}$$

$$n_{Me}^{1} = n_{Me} \qquad n^{01} = n^{0} = 0 \qquad n_{O_2}^{1} = n_{O_2}^{02}$$

$$n_{CO}^{02} = n_{CO}^{0} \qquad n_{A}^{2} = n_{A} \qquad n_{O_2}^{2} = n_{O_2}$$

$$n_{CO}^{2} = n_{CO} \qquad n_{H_2O}^{1} = n_{H_2O}^{02} \qquad n_{A''} = n_{A''}^{0} \tag{9}$$

$$n_{H_2O}^{01} = n_{H_2O}^{0}$$

$$n_{H_2O}^{2} = n_{H_2O}$$

se obțin ecuațiile algebrice de bilanț de masă pe componenți, în formă primară exprimate în moli (10) și fracții molare (11).

în moli:

$$n_{Me} = n_{Me}^{0} - n_{Me}^{0}\eta_1$$

$$n_A = n_A^0 + n_{Me}^0\eta_1 - n_A^0\eta_2 - n_{Me}^0\eta_1\eta_2$$

$$n_{O_2} = n_{O_2}^0 - \frac{1}{2}n_{Me}^{0}\eta_1 - \frac{1}{2}n_{A}^{0}\eta_2 - \frac{1}{2}n_{Me}^{0}\eta_1\eta_2$$

$$n_{CO} = n_{CO}^0 + n_A^0\eta_2 + n_{Me}^0\eta_1\eta_2 \tag{10}$$

$$n_{H_2O} = n_{H_2O}^0 + n_{Me}^0\eta_1 + n_A^0\eta_2 + n_{Me}^0\eta_1\eta_2$$

$$Total: \; n_T = n_T^0\left(1 + \frac{1}{2}X_{Me}^0\eta_1 + \frac{1}{2}X_A^0\eta_2 + \frac{1}{2}X_{Me}^0\eta_1\eta_2\right)$$

în fracții molare:

$$X_{Me} = \frac{X_{Me}^0(1-\eta_1)}{1 + \frac{1}{2}X_{Me}^0\eta_1 + \frac{1}{2}X_A^0\eta_2 + \frac{1}{2}X_{Me}^0\eta_1\eta_2}$$

$$X_A = \frac{X_A^0 + X_{Me}^0\eta_1 - X_A^0\eta_2 - X_{Me}^0\eta_1\eta_2}{1 + \frac{1}{2}X_{Me}^0\eta_1 + \frac{1}{2}X_A^0\eta_2 + \frac{1}{2}X_{Me}^0\eta_1\eta_2}$$

$$X_{CO} = \frac{X_{CO}^0 + X_A^0\eta_2 + X_{Me}^0\eta_1\eta_2}{1 + \frac{1}{2}X_{Me}^0\eta_1 + \frac{1}{2}X_A^0\eta_2 + \frac{1}{2}X_{Me}^0\eta_1\eta_2} \tag{11}$$

$$X_{O_2} = \frac{X_{O_2}^0 - \frac{1}{2}X_{Me}^0\eta_1 - \frac{1}{2}X_A^0\eta_2 - \frac{1}{2}X_{Me}^{0}\eta_1\eta_2}{1 + \frac{1}{2}X_{Me}^0\eta_1 + \frac{1}{2}X_A^0\eta_2 + \frac{1}{2}X_{Me}^0\eta_1\eta_2}$$

$$X_{H_2O} = \frac{X^0_{H_2O} + X^0_{Me}\eta_1 + X^0_A\eta_2 + X^0_{Me}\eta_1\eta_2}{1 + \frac{1}{2}X^0_{Me}\eta_1 + \frac{1}{2}X^0_A\eta_2 + \frac{1}{2}X^0_{Me}\eta_1\eta_2}$$

$$X_{A''} = \frac{X^0_{A''}}{1 + \frac{1}{2}X^0_{Me}\eta_1 + \frac{1}{2}X^0_A\eta_2 + \frac{1}{2}X^0_{Me}\eta_1\eta_2} \qquad (11)$$

$$Total: \quad \sum X_i = 1$$

Ecuațiile secundare de bilanț de masă au fost elaborate în ipoteza că CO și CH_2O sunt componenții ce vor fi măsurați experimental. În aceste condiții, ecuațiile de concretizare capătă forma:

$$n_{CO} - n^0_{CO} = n^0_A\eta_2 - n^0_{Me}\eta_1\eta_2$$
$$n^0_A - n_A = n^0_A\eta_2 + n^0_{Me}\eta_1\eta_2 - n^0_{Me}\eta_1 \qquad (12)$$

Pe baza relațiilor (10) și (12) s-au obținut ecuațiile secundare de bilanț de masă în moli (13) și fracții molare (14).

în moli:

$$n_{Me} = n^0_T\left[X^0_{Me} + X^0_A + X^0_{CO} - \frac{X_A(1 - X^0_{CO} - \frac{1}{2}X^0_A)}{1 - X_{CO} - \frac{1}{2}X_A}\right]$$

$$n_{O_2} = n^0_T\left[X_{O_2} + \frac{1}{2}X^0_A + X^0_{CO} - \frac{1 - X^0_{CO} - \frac{1}{2}X^0_A}{1 - X_{CO} - \frac{1}{2}X_A}(\frac{1}{2}X_A + X_{CO})\right]$$

$$n_{H_2O} = n^0_T\left[X^0_{H_2O} - 2X^0_{CO} - X^0_A + \frac{1 - X^0_{CO} - \frac{1}{2}X^0_A}{1 - X_{CO} - \frac{1}{2}X_A}(2X_{CO} + X_A)\right]$$

$$n_A = n^0_T\left[\frac{X_A(1 - X^0_{CO} - \frac{1}{2}X^0_A)}{1 - X_{CO} - \frac{1}{2}X_A}\right]$$

$$n_{CO} = n^0_T\left[\frac{X_{CO}(1 - X^0_{CO} - \frac{1}{2}X^0_A)}{1 - X_{CO} - \frac{1}{2}X_A}\right]$$

$$n_{A''} = n^0_T\left[\frac{X^0_{A''}(1 - X^0_{CO} - \frac{1}{2}X^0_A)}{1 - X_{CO} - \frac{1}{2}X_A}\right] \qquad (13)$$

$$Total: \quad n_T = \frac{n^0_T(1 - X^0_{CO} - \frac{1}{2}X^0_A)}{1 - X_{CO} - \frac{1}{2}X_A}$$

în fracții molare:

$$X_{Me} = \frac{(X^0_{Me} + X^0_A + X^0_{CO})\,(1 - X_{CO} - \frac{1}{2}X_A)}{1 - X^0_{CO} - \frac{1}{2}X^0_A} - X_A - X_{CO}$$

$$X_{O_2} = \frac{(X^0_{O_2} + X^0_{CO} + \frac{1}{2}X^0_A)\,(1 - X_{CO} - \frac{1}{2}X_A)}{1 - X^0_{CO} - \frac{1}{2}X^0_A} - \frac{1}{2}X_A - X_{CO} \qquad (14)$$

$$X_{H_2O} = \frac{(X^0_{H_2O} - 2X^0_{CO} - X^0_A)\,(1 - X_{CO} - \frac{1}{2}X_A)}{1 - X^0_{CO} - \frac{1}{2}X^0_A} + 2X_{CO} + X_A$$

$$X_{A''} = \frac{X^0_{A''}\,(1 - X_{CO} - \frac{1}{2}X_A)}{1 - X^0_{CO} - \frac{1}{2}X^0_A}$$

$$X_A = X_A$$

$$X_{CO} = X_{CO}$$

$$Total: \quad \sum X_i = 1$$

b) Pentru varianta II, care ia în considerare reacțiile paralele (1) și (2), se definește gradul de transformare a metanolului în cele două reacții conform relațiilor (15)

$$\eta^1_{Me} = \eta_1 = \frac{n^{01}_{Me} - n^1_{Me}}{n^{01}_{Me}} = \frac{n^{01}_{O_2} - n^1_{O_2}}{\frac{1}{2}n^{01}_{Me}} = \frac{n^1_A - n^{01}_A}{n^{01}_{Me}} = \frac{n^1_{H_2O} - n^{01}_{H_2O}}{n^{01}_{Me}} \qquad (15)$$

$$\eta^2_{Me} = \eta_2 = \frac{n^{02}_{Me} - n^2_{Me}}{n^{02}_{Me}} = \frac{n^{02}_{O_2} - n^2_{O_2}}{n^{02}_{Me}} = \frac{n^2_{CO} - n^{02}_{CO}}{n^{02}_{Me}} = \frac{n^2_{H_2O} - n^{02}_{H_2O}}{n^{02}_{Me}}$$

Ținând cont și de ecuațiile de concretizare (16):

$$n^0_{Me} = n^{01}_{Me} + n^{02}_{Me} \qquad n^{01}_A = n^0_A \qquad n^0_{O_2} = n^{01}_{O_2} + n^{02}_{O_2}$$

$$n^1_{Me} = n^1_{Me} + n^2_{Me} \qquad n^1_A = n_A \qquad n_{H_2O} = n^1_{H_2O} + n^2_{H_2O}$$

$$n_{O_2} = n^1_{O_2} + n^2_{O_2} \qquad n^{02}_{CO} = n^0_{CO}$$

$$n^2_{CO} = n_{CO} \qquad (16)$$

Se obțin ecuațiile de bilanț de masă în formă primară (17):

$$n_{Me} = n^0_{Me} - n^{01}_{Me}\eta_1 - n^{02}_{Me}\eta_2$$

$$n_A = n^0_A - n^{01}_{Me}\eta_1$$

$$n_{CO} = n^0_{CO} + n^{02}_{Me}\eta_2$$

$$n_{O_2} = n^0_{O_2} = \frac{1}{2}n^{01}_{Me}\eta_1 - n^{02}_{Me}\eta_2$$

$$n_{H_2O} = n^{01}_{H_2O} + n^{02}_{H_2O} + n^{01}_{Me}\eta_1 + \frac{1}{2}n^{02}_{Me}\eta_2$$

$$n_{A''} = n^0_{A''}$$

$$n_T = n^0_T + \frac{1}{2}n^{01}_{Me}\eta_1 + n^{02}_{Me}\eta_2 \qquad (17)$$

Ecuațiile algebrice de bilanț de masă în formă secundară se obțin plecând de la ecuațiile:

$$n^{01}_{Me}\eta_1 = n_A - n^0_A$$

$$n^{02}_{Me}\eta_2 = n_{CO} - n^0_{CO} \qquad (18)$$

Obținându-se aceleași ecuații secundare de bilanț de masă ca în varianta I, se poate afirma că pentru descrierea matematică a procesului se vor putea utiliza oricare din modelele propuse. Lipsa indicilor din ecuațiile variantei I face mai comodă utilizarea acesteia în continuare.

O deosebită importanță pentru economicitatea procesului o prezintă selectivitatea catalizatorului. Este necesar ca această mărime să poată fi calculată în orice moment pe baza unui număr minim de concetrații măsurate experimental. Ecuația pentru calculul selectivității se stabilește plecând de la relația de definiție a selectivității, concretizată pentru acest procedeu:

$$S = \frac{n^0_{Me}\eta_1 - n^0_{Me}\eta_1\eta_2}{n^0_{Me}\eta_1} = \frac{\text{metanol transformat în } CH_2O}{\text{metanol total transformat}} \qquad (19)$$

Făcând apel și la ecuațiile secundare de bilanț de masă, s-a stabilit următoarea formulă a selectivității (20):

$$S = 1 - \frac{\dfrac{X_{CO}(1-X^0_{CO})}{1-X_{CO}-\frac{1}{2}X_A} - X^0_{CO}}{(X_{CO}+X_A)\left(\dfrac{1-X^0_{CO}}{1-X_{CO}-\frac{1}{2}X_A}\right) - X^0_{CO}} \qquad (20)$$

Această formulă permite calculul selectivității catalizatorului în orice moment, făcând apel doar la două concentrații care vor fi măsurate experimental.

Concluzii

1. Se demonstrează că descrierea matematică a procesului de oxidare catalitică a metanolului la formaldehidă, pe catalizatori oxidici din sistemul Mo-Fe poate fi efectuată pe baza a două din cele trei reacții posibile. Se stabilește care sunt ecuațiile stoechiometric independente.

2. Pe baza acestora se elaborează modelul matematic de bilanț de masă, forma primară și secundară, atât pentru varianta cu reacții paralele, cât și pentru cea cu reacții succesive. Forma identică a ecuațiilor secundare indică că descrierea procesului se poate realiza prin ambele variante.

3. Se stabilește o ecuație de calcul al selectivității catalizatorului care necesită, în afară de mărimile inițiale, doar două concentrații, ce trebuie măsurate experimental.

Notații

L - numărul ecuațiilor stoechiometrice independente;
N - numărul de componenți din masa de reacție;
C - rangul matricei asociate Aa a elementelor;
Aa - matricea asociată a elementelor chimice;
Ar_1 - matricea transpusă a reacției "i";
X_i - fracția molară a componentului "i";
n_i - numărul de moli ai speciei "i";
η_1, η_2 - gradele de transformare a reactanților valoroși.

Indici

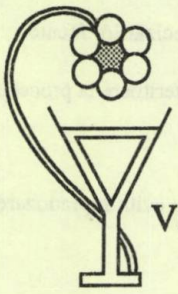
o suprascris - inițial
T subscris - total

Bibliografie

1. PĂRĂUȘAN, V., Tehnologie chimică, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1982
2. DANILOVA, I.G. și DEMIDOV, A.V., Int-t. fiz. organ. khimii uglekhimii, p. 55, cf. Ref. Zh. Khim., **18**, 1990, p. 4339
3. * * *, Hydrocarbon Proces, **68**, nr. 11, 1989, p. 106
4. ARCO, M., MARTIN, C. și RIVER, V., ESTREZ, A. Mater. Chem. and Phys., **23**, nr. 5, 1989, p. 517
5. CHUNG, J.S., MIRANDO, R. și BENNET, C.O., J. Catal., **114**, nr. 2, 1988, p. 398
56. TATIBONET, J. și CHE, M., J. Chem. Soc. Commun., **18**, 1988, p. 1260
7. CHORRO, M. ISHIDA, H. și MASAMIDO, J., Kagaku Kogaku, **52**, nr. 6, p. 111, cf. Ref. Zh. Khim., 28, 5H 1989
8. KUPIEC, S., Prezn. Chem., **66**, nr. 7, 1987, p. 350
9. ESTEREZ, S.A.M. și FERNANDEZ, T.A., An. Quim. Real, Soc. Esp. Quim., **84**, nr. 1, 1988, p. 112
10. PEȘEVA, U. și FILCOVA, D., Khim. i. Ind., **60**, nr. 4, 1988, p. 159
11. SLINKO, M.G., Kinet i Katal., **11**, nr. 2, 1981, p. 531
12. NAGHIEV, T.M., CASANOVA, L.M., BAXMANOV, M.F. și KERINOVA, I.A., Azer. Him. Jur., **4**, 1986, p. 7
13. DENTE. M. și COLLINA, A., Chemica e Industria, **47**, 1965, p. 821
14. DENTE, M. și PAPPI, R. și PASQUON, I., Chimica e Industria, **46**, nr. 2, 1964, p. 1326
15. SIMINICEANU, I. și POP, A., Studia Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **26**, nr. 1, 1981, p. 40

Intrat în redacție: 6 III 1996

ÎN ATENȚIA DUMNEAVOASTRĂ



S.C. HOMEOTERAPIE FITOTERAPIE GALENICE S.A.

Str. Intrarea Serelor nr. 2A, sector 4, București
TEL.: 6365904-6363135-3122022
TEL.: 6181434 FAX: 6752808

Vă recomandă noul său produs:

❖ *REDIGEST* ❖

exclusiv natural, conținând armurariu și cuticulă de pipotă, desăvârșit complement alimentar la hrana noastră zilnică, substituent polienzimatic, indicat în:

- **gastrite, duodenite, colite, colicistite;**
- **ulcer gastroduodenal;**
- **tulburări litiazice biliare și renale;**
- **hepatite, ciroze, stări inflamatorii ale ficatului;**
- **alimentații necorespunzătoare;**
- **suferințe și disconfort asociate cu aciditate, acreală sau gust metalic, arsuri, dureri abdominale, balonări, crampe, diaree, constipație, alergii alimentare.**

Rostopasca (Chelidonium majus)

I. Tratamente fitoterapeutice

Cunoscută încă din antichitate pentru efectele avute în ameliorarea sau vindecarea diferitelor boli, rostopasca este folosită și în prezent în medicina tradițională, în fitoterapia modernă și în industria de medicamente.

Prin cercetările efectuate s-a constatat compoziția chimică complexă care este formată dintr-o serie de alcaloizi din grupele: naftofenantridinei, protoberberinei, protopinei și o cantitate mai mică de sparteină; vitamina C în cantități apreciabile; ulei volatil; rezine saponozide; substanțe flavonoide; săruri minerale și altele.

Datorită principiilor active conținute, rostopasca are o acțiune complexă concretizată prin: antispastic de zece ori mai puțin toxic decât papaverina, dar cu efect aproximativ de zece ori mai mare; similar morfinei, acționează ca sedativ asupra centrilor nervoși superiori și a mușchilor inimii; are o acțiune relaxantă asupra musculaturii netede a vaselor mari în special a coronarelor care pot înregistra o vasodilatare; reduce presiunea arterială; stimulează centri respiratori; impulsionează peristaltismul intestinal și contracțiile uterine.

De asemenea, totalul de alcaloizi influențează pozitiv funcțiile vezicii biliare atât prin excitarea și mărirea secreției biliare, cât și prin creșterea contracțiilor acesteia pentru evacuarea în intestin a secreției respective; contribuie la normalizarea cantităților de colesterol și bilirubină; acționează benefic asupra funcției pancreasului; are efecte bactericide remarcabile; are o netă acțiune antitumorală împiedicând multiplicarea celulelor bolnave.

Ca urmare rostopasca se recomandă în tratarea a o serie de boli:

1 - Tusea spastică

- infuzie obținută din o jumătate de linguriță de părți aeriene ale plantei, la o cană de apă clocotită, care se lasă acoperită în repaus 15 min după care se strecoară.
- se bea în cursul unei zile, câte 1-2 linguri la 3-4 h.

2 - Insuficiență coronariană (Cardiopatie ischemică)

- obținerea și utilizarea infuziei se face corespunzător punctului 1.

Această infuzie se recomandă și în crizele de anghină pectorală.

Este un bun vasodilatator.

3 - Hepatită cronică

- obținerea infuziei se face corespunzător punctului 1 și constituie doza zilnică.
- se beau 2 linguri, la un interval de 3 h.

Procedura se aplică timp de 7 zile și după o pauză de o săptămână se reia. Se va evita depășirea dozei indicate și frecvența de tratament.

Are o acțiune decongestivă, hepatotoxică și hepatoprotectoare.

4 - Ciroză hepatică inițială

a) - obținerea infuziei și utilizarea ei se face corespunzăror punctului 3, cu respectarea precizărilor făcute.

b) - pulbere de plantă uscată.

- se ia câte un sfert de linguriță de 4 ori pe zi. Se vor respecta, de asemenea, precizările referitoare la procedură făcute la punctul 3.

5 - Litiază biliară

a) - infuzia se obține din jumătate de linguriță de părți aeriene ale plantei la o cană de apă

- se beau din această cantitate necesară pentru o zi, câte 2 linguri la intervale de 3 h. Se va evita supradozarea.

b) tinctură farmaceutică

- se beau câte 10-15 picături de 3 ori pe zi după mesele principale.

favorizează eliminarea calculilor mici, având un rol colagog și sedativ.

6 - Dischinezia biliară

- obținerea infuziei și utilizarea ei se face în conformitate cu punctul 5 a.

Contribuie la evacuarea bilei din vezica biliară în intestin.

7 - Icter

a) - obținerea și utilizarea infuziei se face în conformitate cu punctul 5 a.

b) - macerat obținut din o jumătate de litru de vin alb și 30 g de plantă cu rădăcină cu tot, care se lasă în repaus 1-2 h, după care se filtrează și se bea cu înghițituri mici.

8 - Spasme ale tractului gastrointestinal, colici hepatobiliari

a) - infuzie obținută din 1 g plantă la o cană de apă clocotită, care se lasă în repaus, acoperită timp de 15 min, după care se filtrează.

- se iau 1-2 linguri la interval de 3 h.

În caz de continuare a durerilor procedura se repetă și a doua zi.

b) - tinctură farmaceutică

- se iau câte 10 picături de 3-4 ori pe zi.

9) - Negi

a) - infuzie obținută din 2 linguriță plantă (părți aeriene) la o cană de apă clocotită care se lasă în repaus acoperită 15-20 min după care se filtrează.

- se folosește pentru comprese.

b) - suc lăptos de plantă verde.

- se aplică pe neg de 3 ori pe zi timp de 7 zile. La nevoie se poate repeta. Pentru păstrarea sucului în scopul menținerii eficienței, 2 părți suc se amestecă cu o parte glicerină și se păstrează în frigider timp de 2 săptămâni maximum.

10 - Psoriazis

- obținerea și utilizarea infuziei se face corespunzător punctului 8.

Infuzia obținută poate fi utilizată și extern sub formă de comprese.

11 - Pecingine

a) - suc lăptos de plantă verde

- se aplică local pe suprafața afectată

b) - infuzia obținută conform punctului 8

- se fac spălături locale, după care se aplică frunze verzi pe suprafețele respective.

12 - Tuberculoză cutanată

a) - alifie obținută din 30 g pulbere de plantă, 10 g lanolină, 10 g vaselină și 10 picături de acid fenic;

- se unge bine rana și pansamentul se schimbă la 2-3 zile.

După cum s-a arătat, se apreciază că unii din alcaloizii conținuți de rostopască au acțiune antimitotică. În ultimele perioade cercetările efectuate au arătat eficacitatea netă a sanguinarinei de a opri diviziunea celulelor tumorale.

Ca urmare planta poate avea efecte valoroase în stoparea progresării bolii canceroase și ameliorarea stării de echilibru fiziologic.

Pentru aceasta se recomandă în:

13 - Cancerul ficatului (faza de început)

a)- infuzie obținută dintr-o jumătate de linguriță de apă clocotită, care se acoperă și se lasă în repaus 15 min, după care se filtrează.

- cantitatea reprezintă doza pe o zi și se ia câte o lingură la intervale de 3 h.

b) - pulbere de plantă uscată

- se ia câte un sfert de linguriță de 4 ori pe zi

Se va evita supradozarea. Procedura se aplică timp de 7 zile și după o pauză de 7 zile se reia.

14 - Cancerul sânului și al pielii

- alifie obținută din 30 g pulbere obținută din plantă, 15 g lanolină, 15 g vaselină și 10 picături de acid fenic.

- se unge zona respectivă și pansamentul se schimbă la 3 zile.

Liliana Manea

TUDOR LUPAȘCU
MIHAIL CIOBANU
NINA ȚÎMBALIUC
MARIA TEODORESCU
GABRIELA DIMA
ELENA VLAD

Adsorbția unor derivați de anilină din soluții apoase pe diferite tipuri de cărbune activ

C.Z.: 547.551.54

The p-nitroaniline, o-nitroaniline, p-chloroaniline, o-chloroaniline and aniline removal from aqueous solutions, by active carbon retention, was experimentally studied.

Four new kinds of active carbon - obtained from peach, plum and grape stones, as well as from nut shells - were used, and their physico-chemical and structural characteristics were given.

The adsorbtion capacity expression, in terms of monolayers equivalent number, and comparative analysis with the maximal values resulting from the Dubinin-Raduschievici equation, allowed the adsorbtion mechanism study.

The fractalities for the abovementioned active carbons were also determined.

Primele studii în domeniul adsorbției amestecurilor de substanțe organice au fost efectuate de către H. Freundlich, M. Masius [1], care au demonstrat că ambii componenți ai amestecului se adsorb împreună mai puțin decât separat și că, din amestec, se adsoarbe mai puternic acel component care se adsoarbe mai bine din soluția individuală. La o diferență mare în capacitatea de adsorbție a componenților poate să apară și situația când componentul, care se adsoarbe cel mai slab în mod individual, să nu se adsoarbă deloc din amestec. În lucrarea [2] este demonstrat faptul că, chiar la ($-\Delta F^{\circ}_2 + \Delta F^{\circ}_1$) aproape de 10,5 kg/mol (ΔF reprezentând energia de adsorbție) componentul 1 din amestec, practic, nu se adsoarbe.

Acest lucru este foarte important deoarece, o atare situație apare când se studiază adsorbția (ca în cazul de față) derivaților anilinei din soluții apoase. Luând în considerație cele prezentate mai sus rezultă că, practic, apa nu se va adsorbi pe suprafața de contact a cărbunelui activat, cel puțin în mezopori, dar posibil și în micro-și supermicropori (ΔF *p*-nitroanilină = 22,8 kJ/mol).

Partea experimentală

Metoda experimentală utilizată a fost cea cunoscută ca metoda "bottle-point". Aceasta implică introducerea unei cantități determinată de cărbune activ și a unui volum cunoscut de soluție, în flacoane de sticlă și menținerea lor sub agitare un timp suficient pentru atingerea echilibrului. Concentrațiile au fost determinate prin spectrofotometrie UV, iar cantitatea de substanță adsorbită a fost calculată printr-un bilanț de masă al solutului în faza apoasă.

Capacitatea de adsorbție, Q (mmol/g), s-a determinat folosind relația binecunoscută:

$$Q = \frac{(Co - Ceq) \cdot V}{m} \qquad (1)$$

în care:

Co reprezintă concentrația inițială, mol/L, înainte de contactarea cu cărbunele activ;
Ceq - concentrația finală la echilibru, mmol/l;
V - volumul de soluție pentru o probă, L;
m - cantitatea de sorbent, g;
Q - cantitatea de substanță adsorbită, mmol/g.

Ing. TUDOR LUPAȘCU, ing. MIHAIL CIOBANU și ing. NINA ȚÎMBALIUC, Institutul de Chimie al A.S.R. Moldova, Chișinău; ing. MARIA TEODORESCU, ing. GABRIELA DIMA și ing. ELENA VLAD, ICPEAR, București

Valoarea adsorbabilității pentru câteva sisteme sorbat-sorbent a fost exprimată și în termeni de "suprafață echivalentă monostrat (Seq)", mărime definită prin următoarea expresie matematică:

$$Seq = \frac{0,001Q}{M} \cdot N_A \cdot \frac{\sigma}{A_S} \quad (2)$$

în care:

N_A reprezintă numărul lui Avogadro;

σ - suprafața acoperită de o moleculă sorbită, cm^2/molec;

Q = cantitatea sorbită la echilibru, mg/g;

M - masa moleculară;

A_S - suprafața specifică a sorbentului, rezultată prin determinări BET.

De asemenea, pentru calculul valorii maxime a adsorbției s-a folosit ecuația Dubinin - Raduschievici, aplicată de A.M. Coganovschii și T.M. Levcenco [3] la adsorbția substanțelor organice din soluții apoase:

$$lga = lga_m - \frac{2,303 \cdot R^2T^2}{E^2}(lgC/C_S)^2 \quad (3)$$

Tabelul 1

CARACTERISTICILE FIZICO-CHIMICE ȘI STRUCTURALE ALE CĂRBUNILOR ACTIVI

Tipul de cărbune	V_S, cm^3/g	W_{01}, cm^3/g	W_{02}, cm^3/g	E_{01}, cm^2/g	E_{02}, cm^2/g	X_1, nm	X_2, nm	S_{sp}, m^2/g	V_{me}, cm^3/g	S_{me}, m^2/g	V_{ma}, cm^3/g
CAS-16 (coji de nuci)	0,53	0,47	-	26,9	-	0,37	-	1270	0,06	51	- -
CAS-23 (sâmburi de piersică)	0,45	0,37	-	20,6	-	0,49	-	755	0,08	54	0,60
CAS-24 sâmburi de prune)	0,59	0,44	-	17,8	-	0,56	-	786	0,15	76	0,51
CAS-26 (semințe de poamă)	0,36	0,26	0,07	30,7	14,2	0,32	0,70	912	0,10	72	-

V_S = volum de pori sumar;

W_{01} = volumul microporilor;

W_{02} = volumul supermicroporilor;

E_{01} = energia caracteristică a microporilor;

E_{02} = energia caracteristică a supermicroporilor;

X_1 -raza microporilor;

X_2 - raza supermicroporilor;

S_{sp} - suprafața specifică;

V_{me} - volumul mezoporilor;

S_{me} - suprafața mezoporilor;

V_{ma} - volumul macroporilor

Calcularea grosimii medii - statistice a stratului de adsorbție (t) se face în baza ecuației:

$$t = \frac{a \cdot V^* \cdot 10^{-3}}{S} nm \quad (4)$$

unde:

a reprezintă capacități de adsorbție la diferite valori C/C_s, mmol/g;

V^* - volumul molar, cm^3/mmol;

S - suprafața specifică a cărbunelui activat, m^2/g.

Determinarea grosimii medii statistice a moleculelor de adsorbat în procesul de adsorbție prin metoda De-Boer prezintă un interes deosebit pentru elucidarea modului de orientare a moleculelor în stratul de adsorbție.

Caracteristicile fizico-chimice și structurale ale carbunilor activi obținuți din sâmburi de fructe și coji de nucă sunt prezentate în tabelul 1.

Rezultate şi discuţii

Izotermele de adsorbţie a p-nitroanilinei, *o*-nitroanilinei, *p*-cloranilinei, *o*-cloranilinei şi anilinei, pe cărbuni activaţi (CAS-23, CAS-24, CAS-16, CAS-26) sunt ilustrate în figurile 1-5.

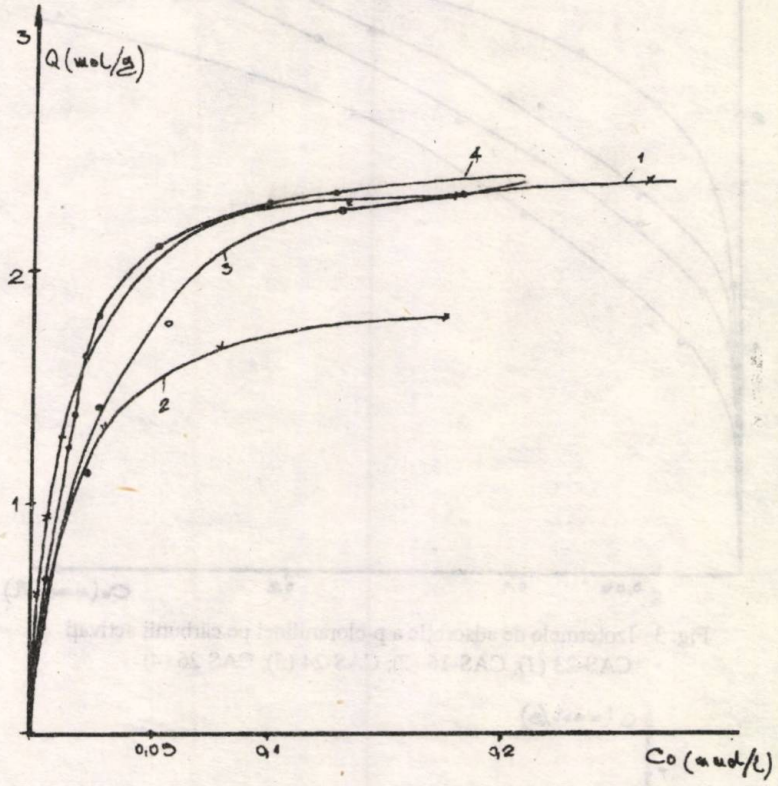


Fig. 1. Izotermele de adsorbţie a *p*-nitroanilinei pe cărbunii activaţi CAS-23 (*1*); CAS-24 (*2*); CAS-16 (*3*); CAS 26 (*4*)

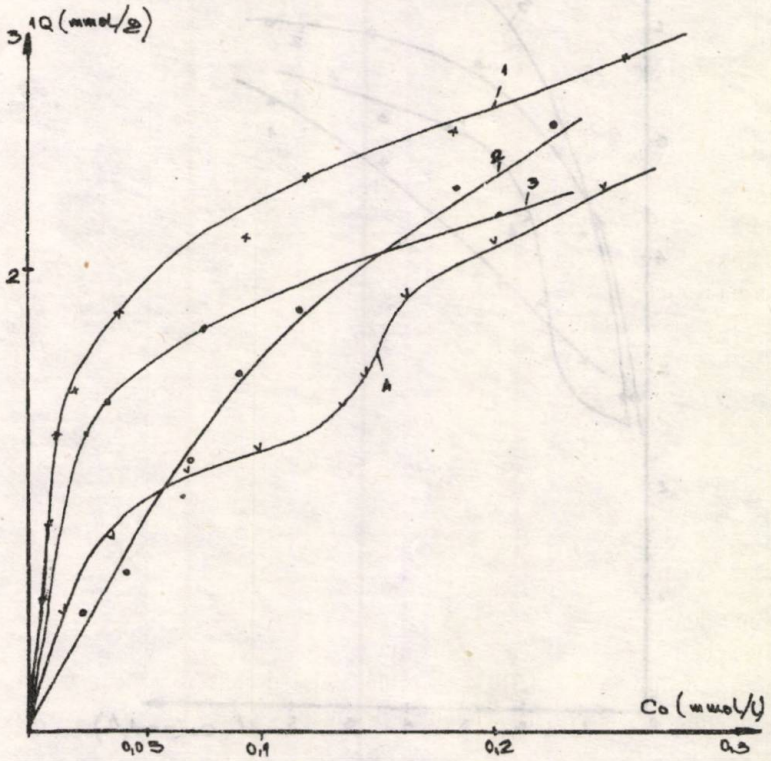


Fig. 2. Izotermele de adsorbţie a o-nitroanilinei pe cărbunii activaţi CAS-23 (*1*); CAS-16 (*2*); CAS-24 (*3*); CAS 26 (*4*)

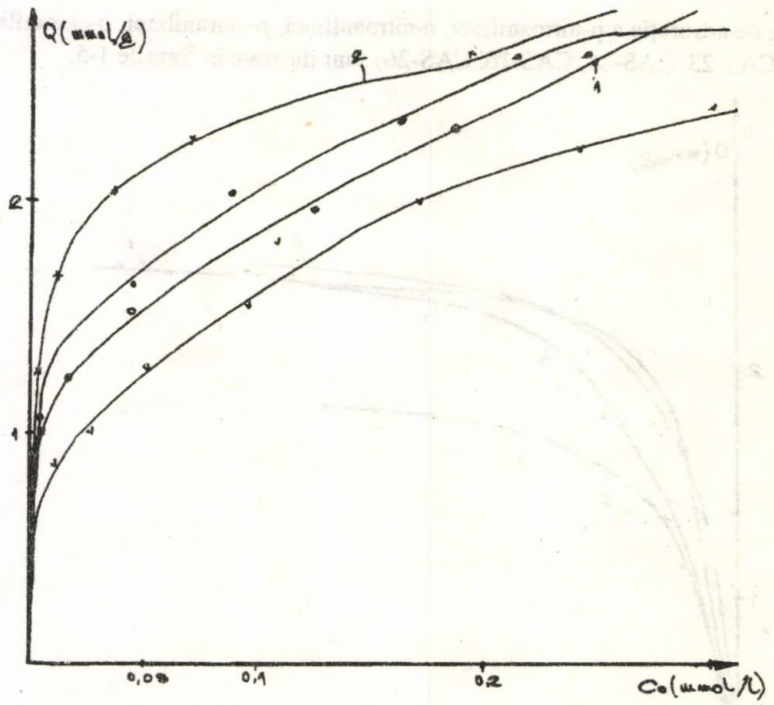


Fig. 3. Izotermele de adsorbție a p-cloranilinei pe cărbunii activați CAS-23 (*1*); CAS-16 (*2*); CAS-24 (*3*); CAS 26 (*4*)

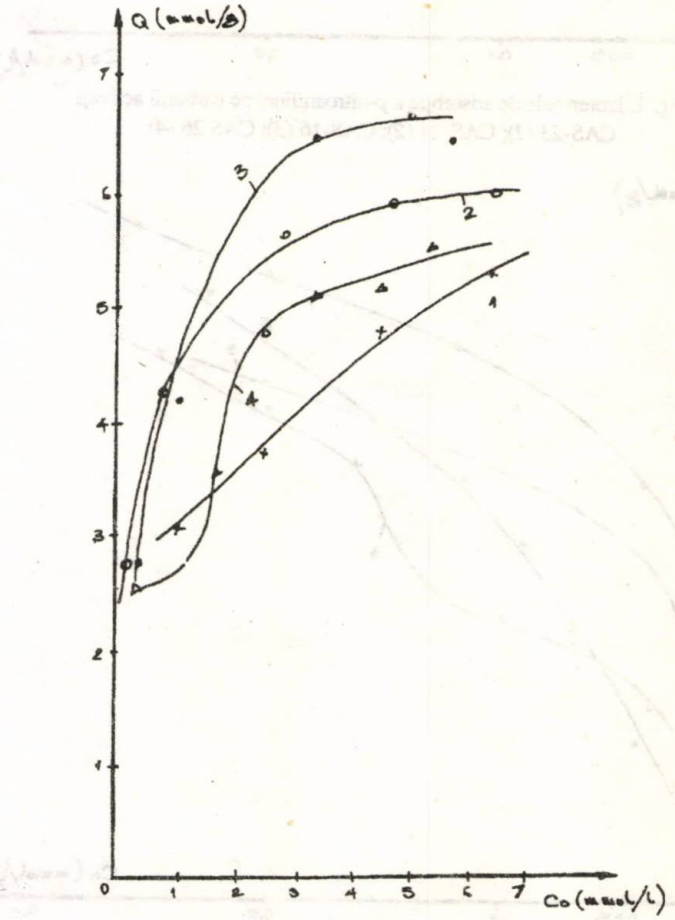


Fig. 4. Izotermele de adsorbție a anilinei pe cărbunii activați CAS-23 (*1*); CAS-24 (*2*); CAS-16 (*3*); CAS 26 (*4*)

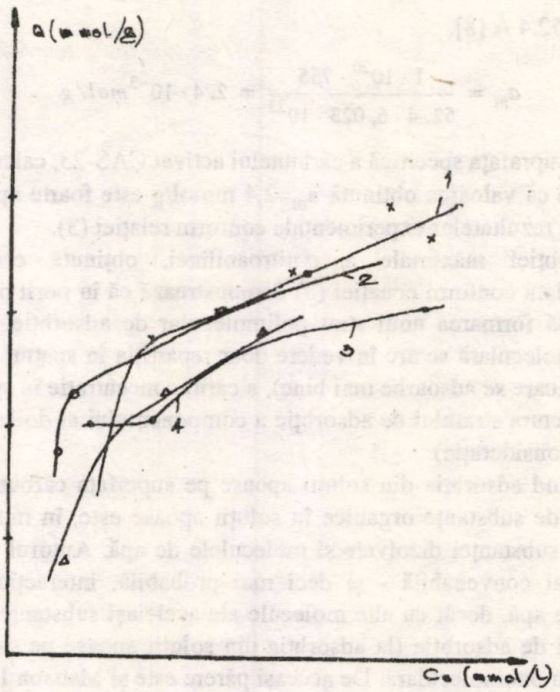


Fig. 5. Izotermele de adsorbție a o-cloranilinei pe cărbuni activați CAS-23 (*1*); CAS-24 (*2*); CAS-16 (*3*); CAS 26 (*4*)

De asemenea, în figura 6 este prezentată izoterma de adsorbție a *p*-nitroanilinei pe cărbunele activat CAS-23, de data aceasta în coordonatele ecuației Dubinin-Raduşchievici. În această prezentare, valoarea adsorbției maximale (*am*) obținută grafic pentru *p*-nitroanilina este egală cu 2,51 mmol/g. Este cunoscut faptul că pe cărbunele activat cu micro, supermicro - și mezopori la valori mici ale raportului C/C_s, inițial are loc umplerea microporilor și a supermicroporilor, iar în cele din urmă și a mezoporilor. Pentru același sistem, calculând grosimea medie statistică, la diferite valori ale raportului C/C_s, se poate reprezenta grafic funcția $t=f(C/C_s)$ (fig. 7). Din această reprezentare se poate aprecia că, întradevăr, inițial are loc adsorbția *p*-nitroanilinei în micropori, apoi în supermicropori și în final în mezopori.

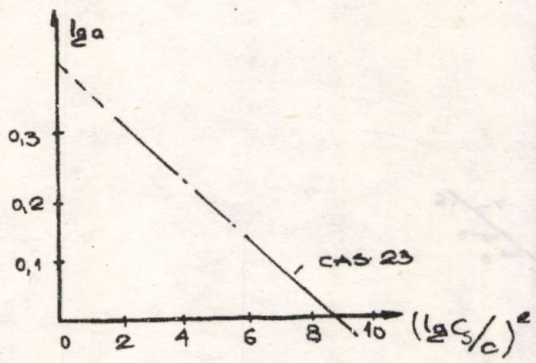


Fig. 6. Izoterma de adsorbție a *p*-nitroanilinei pe CAS-23 în coordonatele ecuației Dubinin-Raduschievici

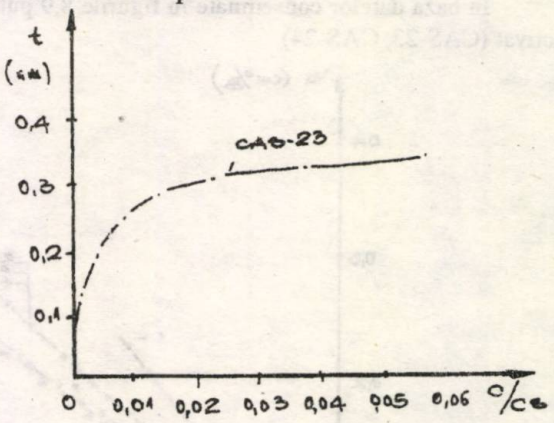


Fig. 7. Dependența grosimii medii statistice (*t*) a *p*-nitroanilinei pe CAS-23 în stratul de adsorbție

La apropierea valorilor C/C_s de unitate, grosimea stratului de adsorbție tinde către 0,37 nm, ceea ce corespunde grosimii inelului benzenic, cu planul acestuia orientat paralel cu planul suprafeței de contact [4].

Având în vedere că $(-\Delta F^o_2 + \Delta F^o_1)$ pentru sistemul *p*-nitroanilină - apă este mult mai mare de 10,5 kJ/mol, putem vorbi despre o deslocuire completă a moleculelor de apă adsorbite inițial de către moleculele de *p*-nitroanilină, astfel pe suprafața de contact, corespunzătoare micro-și supermicroporilor, se vor afla în exclusivitate moleculele de *o*-nitroanilină dispuse în monostrat, moleculele de apă ocupând restul volumului porilor cărbunelui activat.

Valoarea adsorbabilității maxime, a_m, a *p*-nitroanilinei, poate fi calculată (luând în considerație mecanismul adsorbției descris mai sus) și după suprafața Van-der-Waals a moleculei de *p*-nitroanilină (ω).

Pentru *p*-nitroanilină $\omega = 52,4$ Å [8].

$$a_m = \frac{1 \cdot 10^{20} \cdot 755}{52,4 \cdot 6,023 \cdot 10^{23}} = 2,4 \cdot 10^{-3} mol/g \qquad (5)$$

unde 755 m^2/g reprezintă suprafața specifică a cărbunelui activat CAS-23, calculată după ecuația Dubinin-Raduşchievici. Se observă că valoarea obținută a_m=2,4 mmol/g este foarte apropiată de cea determinată din reprezentarea grafică a rezultatelor experimentale conform relației (3).

Coincidența adsorbției maximale a *p*-nitroanilinei, obținută conform ecuației Dubinin-Raduşchievici (3) şi calculată conform ecuației (5) demonstrează că în porii mai mari (supermicropori şi mezopori) nu este posibilă formarea unui strat polimolecular de adsorbție. Când vorbin de adsorbția monomoleculară ori polimoleculară se are în vedere doar repartiția în spațiul de adsorbție a moleculelor unuia din componenți (cel care se adsoarbe mai bine), a cărui concentrație în spațiul de adsorbție este mai mare decât în soluție (structura stratului de adsorbție a componentului al doilea - în acest caz apa - nu se examinează şi nu se ia în considerație).

De Boer [5], studiind adsorbția din soluții apoase pe suprafața cărbunelui activat, a observat că interacțiunea moleculelor de substanțe organice în soluții apoase este, în multe cazuri, mai mică decât atracția dintre moleculele substanței dizolvate şi moleculele de apă. Autorul consideră că, din punct de vedere energetic, este mai convenabilă - şi deci mai probabilă, interacțiunea substanțelor organice adsorbite cu moleculele de apă, decât cu alte molecule ale aceleiaşi substanțe în soluție. Prin urmare, în opinia lui De-Boer, stratul de adsorbție (la adsorbția din soluții apoase pe suprafața cărbunelui activat) trebuie să aibă o structură monomoleculară. De aceeaşi părere este şi Mattson I.S. şi Marh Jr. H.B [6].

În reprezentarea volumului adsorbit (*Va*), în funcție de grosimea stratului (*t*) (fig. 8), segmentul, ce intersectează axa ordonatelor, trebuie să corespundă numeric volumului microporilor, însă această valoare (0,035 cm^3/g - pentru perechea *p*-nitroanilină-CAS 23) e mult mai mică decât W_{01} calculat conform adsorbției vaporilor de benzen (W_{01}=0,37 cm^3/g, tabelul 1) ceea ce demonstrează că mecanismul adsorbției *p*-nitroanilinei din soluție diferă substanțial de cel al benzenului. În cazul acestuia are loc umplerea completă a porilor (când $P/P_S = 1$). La adsorbția *p*-nitroanilinei - din soluție apoasă - are loc o ocupare parțială a volumului total de pori oferit, respectiv o fracție ce reprezintă 0,035 g/cm^3 (9,5%). Mecanismul menționat corespunde concluziilor expuse în [4]. Astfel este probabil că în cărbunele activat CAS-23 sunt micropori cu raza efectivă de aproximativ 3Å disponibili pentru moleculele de *p*-nitroanilină, dacă grosimea stratului de adsorbție corespunde inelului benzenic orientat paralel planului suprafeței de contact.

În baza datelor consemnate în figurile 8,9 putem calcula valoarea suprafeței specifice a cărbunelui activat (CAS-23, CAS-24).

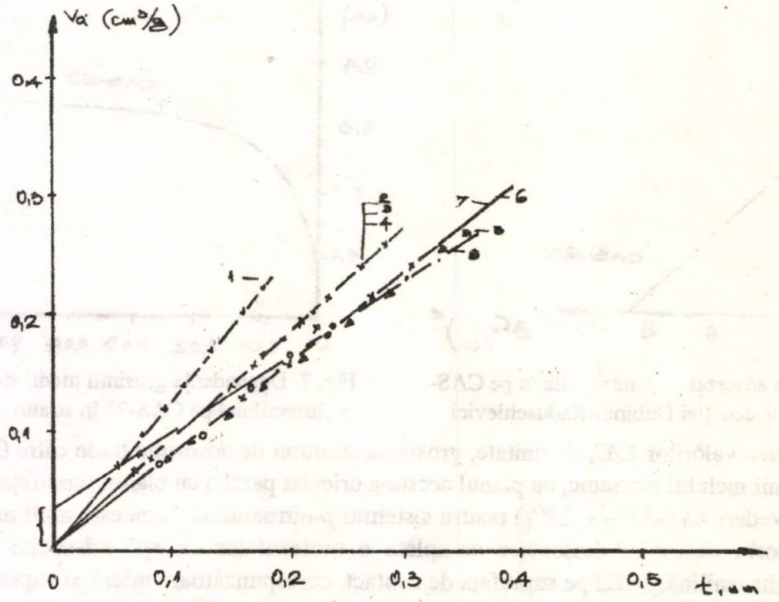


Fig. 8. Dependența volumului adsorbit a *p*-nitroanilinei, *o*-nitroanilinei, *p*-cloranilinei de grosimea medie statistică pe cărbunii activați: CAS-23, CAS-24, CAS-16, CAS-26: 1-(*p*-nitroanilina-CAS-16); 2-(*p*-nitroanilina-CAS-16); 2-(*p*-nitroanilina-CAS-26); 3-(*o*-nitroanilină-CAS-26); 4-(*p*-cloranilina-CAS-26), 5-(*p*-nitroanilina-CAS-23), 6-(*p*-nitroanilina-CAS-24), 7-(*o*-nitroanilina-CAS-24), 8-(*p*-cloranilina-CAS-23)

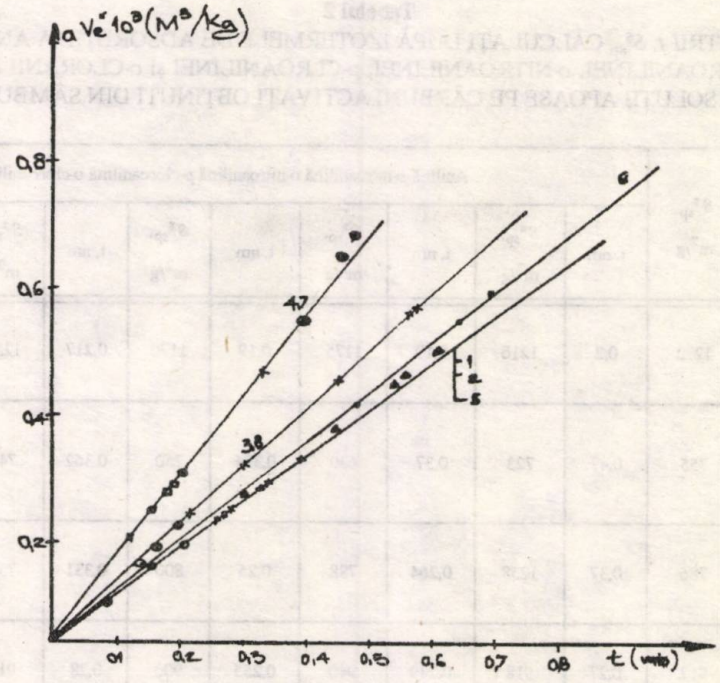


Fig. 9. Dependența volum adsorbit a anilinei și o-cloranilinei de grosimea medie statistică pe cărbunii activați CAS-23, CAS-24, CAS-16, CAS-26: *1*-(anilină-CAS 23), *2*-(anilină-CAS-24), *3*-(anilină-CAS-26), *4*-(anilină-CAS-16), *5*-(*o*-cloranilină-CAS-23), *6*-*o*-cloranilină-CAS-24), *7*-(*o*-cloranilină CAS-26), *8*-(*o*-cloranilină-CAS-16)

Pentru CAS-24 obținem:

$$S_{sp} = tg\alpha = \frac{(0,325-0,005)}{0,4} = 800 m^2/g \qquad (\text{CAS} = 24) \qquad (6)$$

Valoarea S_{sp}, calculată în baza adsorbției vaporilor de benzen (tabelul 2) este egală cu 786 m^2/g. Rezultatele obținute sunt practic identice. În cazul cărbunelui CAS-23, valorile suprafețelor specifice calculate prin aceste metode sunt egale cu 630 și, respectiv, 755 m^2/g. Mărimea suprafeței specifice a cărbunilor activați calculată prin metoda grafică, la adsorbția unui compus specific (în speță *p*-nitroanilina) reprezintă de fapt suprafața porilor a căror rază reală efectivă este mai mare de 3 Å.

Cu cât ponderea volumului porilor cu ref < 3Å în cărbunii activați va fi mai mare, cu atât diferența valorilor S_{sp} obținute la adsorbția vaporilor de benzen și la adsorbția unor compuși aromatici din soluții apoase (prin metoda grafică) va fi mai pronunțată.

În tabelul 2 sunt prezentate grosimile stratului de adsorbție medii statistice (*t*, nm) și, comparativ cu suprafețele specifice ale adsorbanților calculate din izoterma de adsorbție a vaporilor de benzen, S_{sp}, suprafața specifică a acelorași adsorbanți, calculată din izoterma de adsorbție a *p*-nitroanilinei, *o*-nitroanilinei, *p*-cloranilinei, *o*-cloranilinei și, respectiv, anilinei din soluții apoase ($S^S sp$).

Din datele prezentate în tabelul 2 rezultă că, în cazul cărbunilor activați CAS-16, CAS-24 și CAS-26 (cu excepția cazului în care sorbatul a fost *o*-cloranilina) valorile grosimilor medii statistice ale stratului de adsorbție sunt mai mici decât grosimea inelului benzenic (0,37 nm). Acest rezultat poate fi explicat (în opinia noastră) prin prezența multiplilor centri activi pe suprafața cărbunilor activați și interacțiile la suprafață ale acestora cu compușii sorbiți.

Din figura 2 se observă că alura izotermelor de adsorbție a *o*-nitroanilinei pe cărbunii activați CAS-16 și CAS-26 diferă substanțial de cea a izotermelor pe cărbunii activați CAS-23 și CAS-24. Acest lucru poate fi explicat prin creșterea ponderii rolului centrilor activi polari de pe suprafața cărbunilor activați CAS-16 și CAS-26 (când în calitate de adsorbat a fost *o*-nitroanilina).

Tabelul 2

PARAMETRII t, S^s_{sp} CALCULAȚI DUPĂ IZOTERMELE DE ADSORBȚIE A ANILINEI, *p*-NITROANILINEI, *o*-NITROANILINEI, *p*-CLROANILINEI și *o*-CLORANILINEI DIN SOLUȚII APOASE PE CĂRBUNI ACTIVAȚI OBȚINUȚI DIN SÂMBURI

Tipuri de cărbuni activați	S^s_{sp}, m^2/g	Anilină		*p*-nitroanilină		*o*-nitroanilină		*p*-cloroanilină		*o*-cloroanilină	
		t, nm	S^s_{sp}, m^2/g	t, nm	S^s_{sp}, m^2/g	t, nm	S^s_{sp}, m^2/g	t, nm	S^s_{sp}, m^2/g	t, nm	S^s_{sp}, m^2/g
Cărbune activat obținut din coji de nucă CAS-16	1270	0,2	1216	0,19	1175	0,19	1170	0,217	1250	0,57	876
Cărbune activat obținut din sâmburi de piersici CAS-23	755	0,47	723	0,37	630	0,394	750	0,362	743	0,74	1308
Cărbune activat obținut din sâmburi de prune CAS-24	786	0,37	1258	0,264	788	0,25	800	0,331	750	0,79	1255
Cărbune activat obținut din sâmburi de struguri CAS-26	912	0,27	918	0,239	940	0,255	900	0,28	917	0,54	1254

Pe de altă parte, valorile calculate ale suprafețelor monostrat echivalente (S_{eq}), subunitare pentru cazul adsorbției anilinei și supraunitare (valoarea maximă 1,55) în cazul adsorbției *o*-cloranilinei, se corelează, în general, bine cu valorile capacității de adsorbție, Q, obținute experimental. Ele susțin ideea că sorbția este un proces de suprafață care decurge pe unul sau mai multe straturi de adsorbție. Mai mult chiar, s-ar putea face o corelație între valoarea S_{eq} și grosimea stratului de adsorbție medie statistică (t, nm). După cum se poate observa din datele prezentate în tabelul 2, în cazul adsorbției *o*-cloranilinei pe oricare dintre cele patru tipuri de cărbune studiate, valoarea grosimilor medii statistice este mai mare decât grosimea inelului benzenic (0,37 nm), uneori atingând chiar valori duble. Aceste valori nu par însă întâmplătoare dacă sunt privite împreună cu cele ale suprafețelor monostrat echivalent (supraunitare), concluzia fiind aceea că adsorbția *o*-cloranilinei are loc într-adevăr în "multistrat".

Un interes deosebit îl prezintă și determinarea fractalității (D) a cărbunilor activați CAS-23, CAS-24, CAS-16 și CAS-26. Aceasta ne-ar da posibilitatea să determinăm dacă suprafața cărbunilor activați din diferiți sâmburi și coji de nucă este fractală ori, altfel spus, dacă acești cărbuni au o structură comparabilă cu cea a cărbunelui activat propriu-zis.

Dependența dintre adsorbția diferitelor molecule (adsorbția maximală în monostrat) și valoarea suprafeței Van-der-Waals este arătată în [7].

$$a_m = \omega^{D/2},$$

unde:

a_m reprezintă adsorbția maximală în monostrat, mol/g;

ω - suprafața Van-der-Waals a moleculelor de adsorbție, $Å^2$.

Dacă însă construim dependența lg a_m de lg ω pentru diferiți adsorbanți, grafic se poate calcula fractalitatea D. În toate cazurile fractalitatea este cuprinsă între 2 și 3. În cazul când adsorbantul nu are pori (funinginea din acetilenă), D trebuie să fie egal cu 2, iar în cazul unui adsorbant cu o suprafață specifică foarte mare (cu mulți micropori și supermicropori) D trebuie să se apropie de 3. Calculul este posibil numai dacă suprafețele sunt fractale: dependența lg a_m de lg ω pentru diferiți sorbiți este o linie dreaptă.

În figura 10 este ilustrată această dependență pentru toți cărbunii activați studiați și deci este posibilă calcularea fractilității acestora. Ea este egală cu: 2,34 (CAS-24), 2,06 (CAS-23), 2,5 (CAS-26) și 2,6 (CAS-16).

Menționăm că fractilitatea poate fi determinată cu atât mai exact, cu cât diferența dintre masele moleculare ale sorbiților este mai mare.

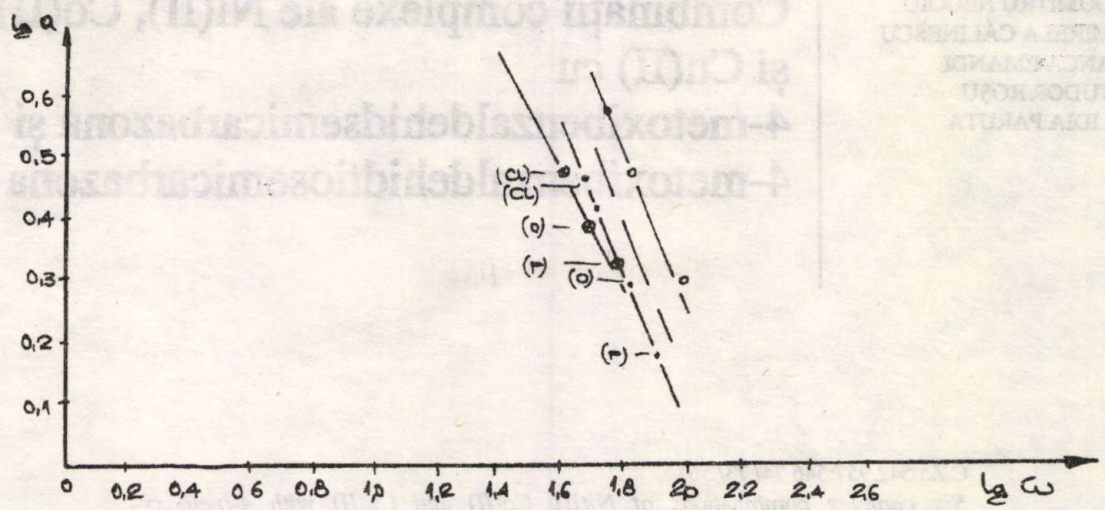


Fig. 10. Dependența adsorbției p-nitroanilinei, *o*-nitroanilinei, p-cloranilinei de suprafețele lor în monostrat (suprafața Van-der-Waals). *o*-CAS-24, + - CAS-23, *o*-CAS-16, + CAS-26

Faptul că, pentru cărbunele activat CAS-16, fractalitatea este cea mai mare (pentru acest carbune este și cea mai mare suprafață specifică, S_{sp} = 1270 m^2/g, tabelul 2) ne poate indica indirect că concentrația grupelor polare (COOH, CO, OH) de pe suprafața lui este mai mare decât la ceilalți cărbuni activați. În urma procesului de activare cu vapori de apă și a răcirii, moleculele de oxigen din atmosferă interacționează preferențial cu acea parte a suprafeței cărbunelui activat care are coeficientul de rugozitate cel mai mare, formând grupele - COOH, =CO, OH.

Astfel, cărbunele activat CAS-16, care are fractilitatea cea mai mare, va avea și cea mai mare concentrație a grupelor polare (COOH, =CO, -OH) pe suprafața lui, confirmând mecanismul adsorbției derivaților anilinei descris mai sus.

Concluzii

Ponind de la rezultatele lucrărilor experimentale de echilibru al adsorbției anilinelor pe cărbune activ, exprimarea adsorbabilității în termeni diferiți - capacitatea masică de adsorbție, Q, suprafețe echivalente monostrat *S*eq, adsorbabilitatea maximă a_m (conform Dubinin - Raduschievici) - compararea valorilor pentru grosimile medii statistice, respectiv suprafețele specifice pot duce, printr-o analiză judicioasă la explicarea mecanismului de adsorbție. Concret, pentru aproape toate sistemele cărbune activ-solut luate în studiu s-a constatat o bună corelație a adsorbabilității exprimată în termeni de capacitate (Q) și suprafețe echivalente monostrat (*S*eq).

De asemenea, valorile subunitare ale *S*eq se pot asocia cu valorile grosimilor medii statistice (mai mici decât grosimea inelului benzenic, 0,37 nm) constituindu-se astfel într-un prețios indiciu asupra modului de dispunere a moleculelor în faza adsorbită. Sistemul cărbune activ - *o* - cloranilină se distinge de celelalte prin nivelul ridicat al adsorbabilității. Corelarea valorilor supraunitare ale *S*eq cu grosimile medii statistice ale stratului de adsorbție (> 0,37 nm) indică fie o adsorbție "multistrat", fie o orientare specială a moleculelor, cu planul benzenului perpendicular pe suprafață.

Bibliografie

1. FREUNDLICH, H. și MASIUS.M., Van Bemmelen Festschr, **8**, 1910, Chim. Z. b1., nr. 1, 1943 , p. 1911
2. KOGANOVSKII, A.M., LEVCENKO, T.M. ș.a., Naukova Dumka, Kiev, 1977, p. 223
3. KOGANOVSKII, A.M. și LEVCENKO, T.M., Jur. Phys. - Himii, **7**, 1972, p. 1989
4. PAULING, L., Periroda Himiceskoi Sviazi, Joshimizdat Moscova -Leningrad, 1974
5. De BOER, Dinamiceskii Harakter Adsorbții, Moscova, 1962
6. *** Activated Carbon (Surface chemistry and adsorbtion from solution). Marcel Dekker inc. New York, 1971, p. 162
7. FEDER, E. și FRAKTALI, M., Iz-vo Mir, 1991, p. 260
8. STETSENKO, L.A., Himiya i Technologyia Vodîi, **12** , nr. 6, 1990, p. 513
9. GLORIA, M., GUSLER, Ind. Eng. Chem. Res. **32**, 1993, p. 2727

Intrat în redacție: 5 IX 1995

DUMITRU NEGOIU
MIRELA CĂLINESCU
ANCA EMANDI
TUDOR ROȘU
LIDIA PARUTA

Combinații complexe ale Ni(II), Co(II) și Cu(II) cu 4-metoxibenzaldehidsemicarbazona și 4-metoxibenzaldehidtiosemicarbazona

C.Z.: 542.957:546.74/.73/.561

Six complex combinations of Ni(II), Co(II) and Cu(II) with 4-methoxybenzaldehydesemicarbazone and 4-methoxybenzaldehydethiosemicarbazone were studied. The complex synthesized combinations have been analyzed by elementary, molar conductibility analyses, as well as by IR and UV-VIS spectra.

Tiosemicarbazonele au atras atenția în mod special datorită acțiunii lor biologice. Alături de complecșii lor, ele sunt utilizate pe scară largă în medicină, în combaterea tuberculozei, a reumatismului ca și în prevenirea infecțiilor cu bacterii [1-4].

Semicarbazonele și complecșii lor, mai puțin utilizați în medicină, sunt în schimb folosiți în determinări electrochimice și calorimetrice [5-6].

Prezenta lucrare are drept scop obținerea și caracterizarea unor combinații complexe ale Ni(II), Co(II) și Cu(II) cu 4-metoxibenzaldehidsemicarbazona (anisaldehidsemicarbazona) - (ascH) și 4-metoxibenzaldehidtiosemicarbazona (anisaldehidtiosemicarbazona) - (atscH) (fig. 1):

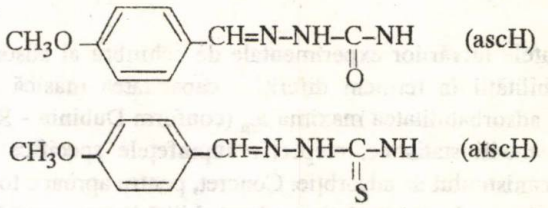


Fig. 1

Combinațiile complexe ale acestor metale cu benzaldehidsemicarbazona și benzaldehidtiosemicarbazona au fost deja studiate [7]. Autorii au semnalat faptul că nu s-a putut obține un complex al Ni(II) cu benzaldehidsemicarbazona. Au fost, de asemenea, studiate combinațiile complexe ale Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) și Hg(II) cu 3,4-dimetoxibenzaldehidtiosemicarbazona [8].

Partea experimentală

Materiale: $Ni(CH_3COO)_2.4H_2O$; $NiCl_2.6H_2O$; $Co(CH_3COO)_2.4H_2O$; $Cu(CH_3COO)_2.2H_2O$ p.a., Reactivul București. Etanol absolut. Metanol absolut;

Aparate: - Spectrele IR au fost înregistrate pe un aparat Specord IR M-80 Carl Zeiss Jena, în domeniul 4000-200 cm^{-1};
- Spectrele electronice au fost înregistrate pe un aparat Specord M-42, în domeniul 10 000-50 000 cm^{-1};
- Determinările termogravimetrice au fost făcute pe un aparat MOM Q-1500;
- Valorile conductibilității molare au fost determinate la un conductometru Phillips PR 9500 Magic;
- Aparat Carlo Erba 1180 pentru analiza elementară.

Prof.dr.chim.DUMITRU NEGOIU, chim.MIRELA CĂLINESCU, dr.chim.ANCA EMANDI și dr.chim.TUDOR ROȘU, Universitatea București, Facultatea de Chimie; dr.chim. LIDIA PARUTA, Academia Română, Institutul de Chimie-Fizică București

Liganzii au fost sintetizați prin condensarea anisaldehidei cu semicarbazida clorhidrat (respectiv tiosemicarbazida) [9], în prezență de acetat de sodiu, în etanol ca solvent.

Sinteza combinațiilor complexe

– 0,005 moli anisaldehidsemicarbazonă s-au dizolvat în 20 ml etanol, la refluxare. La soluția limpede s-au adăugat 1 g de acetat de sodiu și 0,0025 moli acetat de nichel, respectiv clorura de nichel (complexul I, respectiv II). Amestecul de reacție a fost refluxat timp de 3 h. La răcire s-au obținut precipitate de culoare verde (complexul I), respectiv verde închis (complexul II).

De menționat că nu s-au putut obține combinații complexe ale Co(II) și Cu(II) cu acest ligand.

– 0,005 moli anisaldehidtiosemicarbazonă au fost dizolvați în 25 ml etanol, la refluxare. La soluția limpede s-au adăugat 1 ml acetat de sodiu și 0,0025 moli acetat de nichel dizolvat în cantitatea minimă de apă (complex III), respectiv clorură de nichel dizolvată în etanol absolut (complex IV). Amestecul de reacție a fost refluxat pe baie de apă timp de 2 h. La răcire se obține un precipitat brun (complex III), respectiv galben (complex IV).

După filtrare, precipitatele au fost spălate cu etanol, apoi cu eter și uscate în exicator.

– 0,005 moli anisaldehidtiosemicarbazonă se dizolvă în etanol, la refluxare; la soluția limpede se adaugă 0,5 g acetat de sodiu și 0,0025 moli acetat de cobalt (complex V), respectiv 0,0025 acetat de cupru (complex VI). Amestecul de reacție se refluxează pe baie de apă timp de 3 h; s-au obținut precipitate de culoare brună, în cazul complexului de cobalt și de culoare galben-închis în cadrul complexului de cupru. Precipitatele obținute au fost separate prin filtrare, spălate cu apă și etanol și uscate în exicator. Combinațiile complexe obținute au fost analizate prin analiză elementară, măsurători de conductibilitate molară, analiză termogravimetrică, spectre UV-VIS.

Rezultate și discuții

Rezultatele analizei elementare precum și valorile conductibilității molare pentru combinațiile complexe sunt trecute în tabelul 1. Aceste rezultate sunt în acord cu formulele propuse, care au fost trecute în prima coloană a tabelului. Apa de coordinare din complexul I a fost pusă în evidență prin analiza termogravimetrică.

Frecvențele caracteristice în IR, importante în determinarea modului de coordinare a ligandului la ionul metalic, sunt trecute în tabelele 2 și 3.

Tabelul 1

REZULTATELE ANALIZEI ELEMENTARE ȘI VALORILE CONDUCTIBILITĂȚII MOLARE PENTRU COMBINAȚIILE COMPLEXE ALE Ni(II), Co(II) ȘI Cu(II) CU ANISALDEHIDSEMICARBAZONA ȘI ANISALDEHIDTIOSEMICARBAZONA

Nr. comp.	Formula	Culoare	C %		H %		N %		M %		Conductibilitate molară, Ω^{-1} cm^2 mol^{-1} în DMF
			calculat	experimental	calculat	experimental	calculat	experimental	calculat	experimental	
I.	$[Ni(ascH)_2(H_2O)_2](CH_3COO)_2$	verde pal	18,02	19,43	1,83	1,84	7,01	6,84	9,80	9,64	140
II.	$[Ni(ascH)_2Cl]Cl$	verde	20,92	20,14	2,13	2,04	8,13	7,50	11,37	10,90	63
III.	$[Ni(atsc)_2]$	brun închis	22,73	21,94	1,89	1,94	8,84	8,50	12,35	12,13	30
IV.	$[Ni(atscH)_2]Cl_2$	galben	19,70	19,69	2,00	2,14	7,66	7,02	10,71	10,43	160
V.	$[Co(atsc)_2]$	brun	22,72	22,07	2,31	2,40	8,83	8,14	12,39	12,10	27
VI.	$[Cu(atsc)_2]$	galben închis	22,50	21,95	2,29	2,40	8,75	8,03	13,23	13,02	38

Tabelul 2

BENZI CARACTERISTICE ÎN SPECTRUL IR
AL ANISALDEHIDSEMICARBAZONEI ȘI COMPLECȘILOR CU Ni(II) (cm^{-1})

Atribuire	Ligand	I	II
$\nu_{as}(NH)$ NH_2 term.	3460 i	3480 i	3480 i
$\nu_{sim}(NH)$ NH_2 term.	3300 m	3320 m	3310 m
$\nu_{sim}(NH)$ NH sec.	3180 m	3170 m	3170 m
$\nu_{C=N}$	1615 i	1610 i	1605 i
$\nu_{CONH2} + \nu_{CONH}$	1660 i	1650 i	1650 i
$\nu_{C=O}$	1700 i	1690 i	1690 i
ν_{M-O}	-	660 s	660 s
ν_{M-N}	-	415 s	415 s

Tabelul 3

BENZI CARACTERISTICE ÎN IR
PENTRU ANISALDEHIDTIOSEMICARBAZONĂ ȘI COMPLECȘII CU Ni(II), Co(II) ȘI Cu(II) (cm^{-1})

Atribuire	Ligand	III	IV	V	VI
$\nu_{as}(NH)$ NH_2 term.	3420 i	3480 i	3400 i	3460 i	3480 i
$\nu_{sim}(NH)$ NH_2 term.	3300 i	3380 i	3280 i	3385 i	3340 i
$\nu_{sim}(NH)$ NH sec.	3180 i	-	3160 i	-	-
$\nu_{C=N}$	1615 i	1605 i	1590 i	1600 i	1610 i
ν_{C-S}	-	675 m	-	655 m	650 m
ν_{M-N}	-	430 s	420 s	420 s	425 s
ν_{M-S}	-	360 s	375 s	370 s	350 s

Anisaldehidsemicarbazona prezintă în spectrul IR trei benzi intense la 3460, 3300 și 3180 cm^{-1}, atribuite vibrațiilor de valență asimetrice și simetrice ale grupării NH_2 terminale și vibrației de valență simetrice ale grupării NH secundare.

În combinațiile complexe ale nichelului (I și II) aceste benzi se deplasează spre frecvențe mai înalte, sugerând coordinarea ligandului prin atomul de azot hidrazinic.

Banda intensă de la 1615 cm^{-1} din spectrul IR al anisaldehidsemicarbazonei, atribuită vibrației de valență a grupării azometin ($\nu_{C=N}$) [10-11] se deplasează în combinațiile complexe spre frecvențe mai joase, sugerând, de asemenea, participarea azotului la legătura metal-ligand. Acest lucru mai este sugerat și de deplasarea benzii intense de la 1660 cm^{-1} atribuită vibrației $\nu_{CO-NH2} + \nu_{CO-NH}$, spre frecvențe mai joase (1650 cm^{-1}).

Banda intensă de 1700 cm^{-1} din spectrul anisaldehidsemicarbazonei, atribuită vibrației de valență a grupării C=O, se deplasează în combinațiile complexe spre frecvențe mai joase, indicând coordinarea oxigenului la ionul metalic.

Coordinarea ligandului prin azot și oxigen a fost dovedită și prin apariția, în spectrele IR ale complecșilor, a vibrației metal-oxigen la 660 cm^{-1} și metal-azot la 415 cm^{-1}.

Anisaldehidtiosemicarbazona prezintă în spectrul IR două benzi intense , la 3420 și 3300 cm^{-1}, atribuite vibrațiilor $\nu_{as}(NH)$ și $\nu_{sim}(NH)$ grupării NH_2 terminale. Banda intensă de la 3180 cm^{-1} este atribuită vibrației $\nu_{sim}(NH)$ a grupării NH secundar [8].

În combinațiile complexe aceste benzi suferă o puternică deplasare spre frecvențe mai înalte, cu o considerabilă scădere în intensitate, ceea ce indică participarea azotului hidrazinic la coordinare.

Banda intensă de la 1615 cm^{-1} din spectrul ligandului atribuită vibrației de valență a grupării C=N se deplasează în complecși spre frecvențe mai joase, indicând și ea participarea azotului la coordinare.

În plus, absența benzii de la 3180 cm^{-1} din spectrele complecșilor (III), (V), (VI) indică faptul că ligandul participă la coordinarea în formă tiolică.

Banda de intensitate medie de la 820 cm^{-1} cu un umăr la 835 cm^{-1}, din spectrul ligandului, se datorează vibrației de valență a grupării C=S. Deplasarea umărului de la 835 cm^{-1} în spectrul complecșilor indică participarea sulfului la coordinare.

În spectrele complecșilor (III), (V), (VI) apare o bandă nouă la 675, 655 și 650 cm^{-1} respectiv, atribuită vibrației ν_{C-S}, ceea ce sugerează participarea ligandului la coordinare în formă tiolică.

În domeniul 200-400 cm^{-1}, spectrele complecșilor cu anisaldehidtiosemicarbazona prezintă benzi noi, atribuite vibrațiilor de valență ale legăturilor metal-atom donor [10-12]. Astfel, benzile de la 420-430 cm^{-1} se datorează vibrațiilor metal-azot, cele de la 350-375 cm^{-1} fiind atribuite vibrațiilor metal-sulf.

Se poate presupune deci că anisaldehidtiosemicarbazona participă la coordinare prin azotul azometinic și prin atomul de sulf: în complecșii (III), (V) și (VI) sulful este legat la metal printr-o legătură covalentă, ligandul participând în formă tiolică, iar în complexul (IV) sulful este legat printr-o legătură coordinativă, ligandul participând la coordinare în formă tionică.

Combinația complexă (I), $[Ni(ascH)_2(H_2O)(CH_3COO)_2$, prezintă în spectrul electronic o bandă la 10200 cm^{-1} și alta la 13100 cm^{-1}, atribuite tranzițiilor $^3B_{1g} \rightarrow {}^3E^a{}_g$ și respectiv $^3B_{1g} \rightarrow {}^3B_{2g}$, corespunzătoare unei simetrii octaedrice deformată tetragonal.

Din scindarea primei benzi "octaedrice" s-a putut calcula o valoare a lui D_t de 331 cm^{-1}, care este comparabilă cu cea găsită pentru un complex de tip $[Ni(N,N\text{-dietilen})_2(H_2O)_2]^{2+}$. Valoarea pozitivă a lui D_t indică faptul că octaedrul este alungit de-a lungul axei Z.

Cea de a doua bandă, în simetrie octaedrică, apare, de asemenea, scindată: la 14800 cm^{-1} ($^3B_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}$) și la 17 000 cm^{-1} ($^3B_{1g} \rightarrow {}^3E^b{}_g$).

Din scindarea celei de-a doua benzi s-a putut calcula o valoare a lui D_s de -290 cm^{-1}, cu care s-a putut determina Δ_3 = 345 cm^{-1}, confirmând că este vorba de un octaedru ușor alungit după axa Z.

Banda a treia de la 25000 cm^{-1}, corespunzătoare tranziției $^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (P), nu apare scindată în spectrul complexului.

Pe baza datelor prezentate se poate atribui acestui complex următoarea formulă structurală (fig.2):

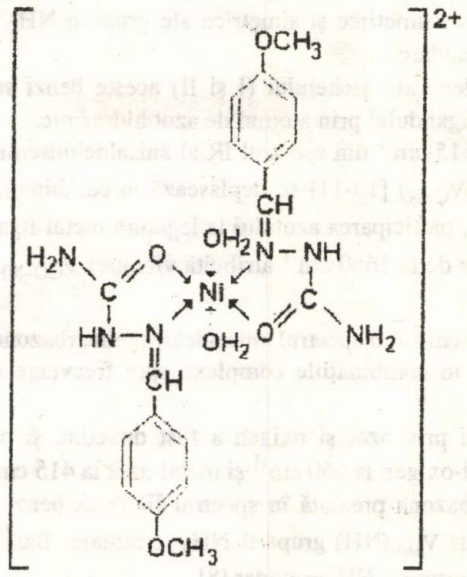


Fig. 2

Spectrul electronic al complexului (II), $[Ni(ascH)_2Cl]Cl$ prezintă în vizibil două benzi la 9000 cm^{-1} și 14600 cm^{-1}. Banda ν_1 din spectrul acestor complecși (cea de la frecvențe mai joase) este mult mai puțin intensă decât cea de a doua bandă, ceea ce, conform datelor din literatură, ar corespunde la un complex pentacoordinat al nichelului [13-15].

Pe baza acestor rezultate se poate atribui complexului (II) următoarea formulă structurală (fig.3) :

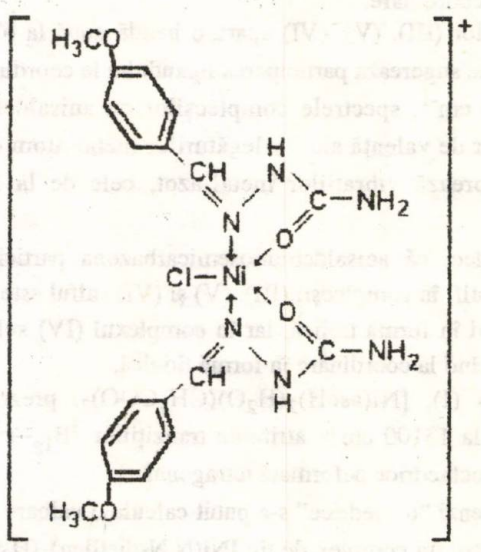


Fig. 3

Spectrul electronic al complexului (III), $[Ni(atsc)_2]$ prezintă trei benzi la 16000 cm^{-1} (banda ν_1) datorată tranziției $^1A_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}$, la 18000 cm^{-1} (ν_2) atribuită tranziției $^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$ și la 23000 cm^{-1} (ν_3) atribuită tranziției $^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$. Aceste benzi corespund unei simetrii plan-pătrate pentru ionul de nichel, susținută și de valoarea nulă a momentului magnetic, ceea ce permite atribuirea formulei structurale (fig. 4).

Spectrul electronic al complexului $[Cu(atsc)_2]$ prezintă o bandă la 14000 cm^{-1} atribuită tranziției $^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g}$ și o altă bandă largă la 17500 cm^{-1} atribuită tranziției $^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$. Aceste benzi sunt în acord cu datele din literatură [16], corespunzând unei simetrii plan-pătrate a ionului de cupru (fig.4).

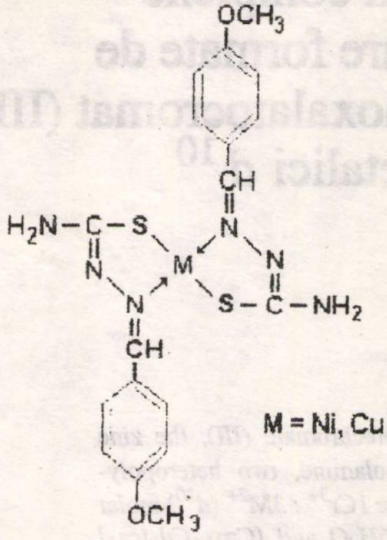


Fig. 4

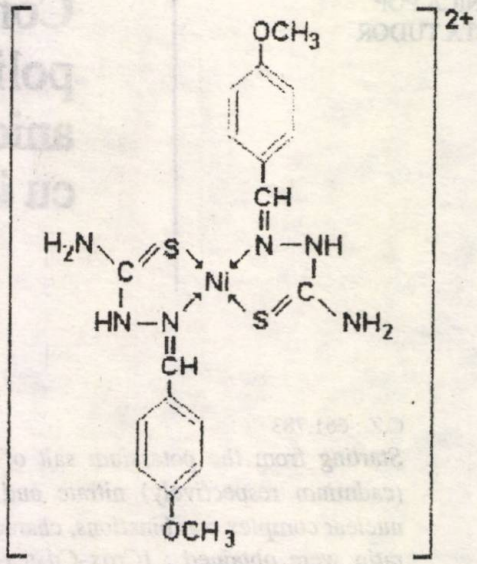


Fig. 5

Spectrul electronic al complexului $[Ni(atscH)_2]Cl_2$ este asemănător complexului $[Ni(atsc)_2]$ și prezintă o bandă la 17800 cm^{-1} (ν_1) atribuită tranziției $^1A_{1g} \rightarrow {}^3B_{1g}$ și la 23100 cm^{-1} (ν_2) atribuită tranziției $^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$ sugerând, de asemenea, o înconjurare plan-pătrată pentru ionul de nichel (fig. 5).

Spectrul electronic al complexului $[Co(atsc)_2]$ prezintă două benzi, una la 16000 cm^{-1} (ν_2) atribuită tranziției $^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ (F) și alta la 20300 cm^{-1} (ν_3), corespunzătoare tranziției $^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ (P), în acord cu o geometrie tetraedrică (fig.6). Banda ν_1 nu apare.

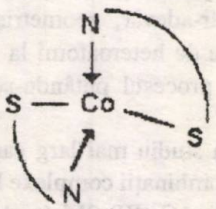


Fig. 6

Concluzii

Au fost preparate șase combinații complexe ale Ni(II), Co(II) și Cu(II) cu anisaldehidsemicarbazona și anisaldehidtiosemicarbazona. Studiul acestor combinații complexe urmează a fi completat prin testarea activității lor biologice.

Bibliografie

1. BAMGBOYE, T.M. și BAMGBOYE, O.A., Inorg.Chem.Acta, **133**, 1987, p. 245
2. BELL, C., LOTT, K.A. și HEARN, E., Polyhedron,, **6**, 1987, p. 39
3. DISSOUKY, E., Spectrochim.Acta, Part.A, **43**, 1987, p. 1177
4. KOACHER, J.K. și TANDON, J., J.Medicin.Chem., **17**, 1974, p. 172
5. LUND, H., Acta Crystalogr., C **30**, nr. 7, 1979, p. 940
6. MALIK, W.U. și DUA, P.N., Indian J.Chem., Sect.A, **34**, 1982, p. 145
7. SINGH, P.K. și KOACHER, J.K., Monatash, **121**, nr.8-9, 1990, p. 641
8. SAWHNEY, S., Termochim.Acta, **74**, 1984, p. 361
9. VOGEL, A., Practical Organic Chemistry , Londra, 1966
10. PANDEY, U.N., J.Indian Chem.Soc., **60**, 1979, p. 320
11. PRADHAN, B. și RAMANA, R., J.Chem.Soc., **54**, 1977, p. 136
12. CONDRATE, R.A. și NAKAMOTO, K.J., J.Chem.Phys., **42**, 1965, p. 2590
13. BERTINI, J. și SACCONI, L., Inorg.Chem., **7**, 1968, p. 1178
14. CIAMPOLINI, M. și GELSOMINI, J., Inorg.Chem., **6**, 1967, p. 182
15. SACCONI, L. și SPERONI, G.P., Inorg.Chem., **7**, 1968, p. 1521
16. BJERUM, J. și BALLHAUSEN, C.J., Acta Chem.Scand., **8**, 1964, p. 1275

Intrat în redacție : 21.XII.1995

VERONICA POP
VIOLETA TUDOR

Combinații complexe polinucleare formate de anionul trioxalatocromat (III) cu ioni metalici d^{10}

C.Z.: 661.783

Starting from the potassium salt of the trisoxalatechromate (III), the zinc (cadmium respectively) nitrate and the triethanolamine, two heteropolynuclear complex combinations, characterized by the $1Cr^{3+} : 3M^{2+}$ (d^{10}) molar ratio were obtained : $[Crox_3Cd_3tea_3](NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ and $[Crox_3Cd_3tea_3](NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ respectively.

Studii recente [1-4] au abordat utilizarea oxoanionului $Crox_3^{3-}$ și a unor oxoanioni derivați (rezultați, de exemplu, prin substituirea ipotetică a unei grupări oxalat cu liganzi cu atomi donori de azot, ca 1,4-dipiridilul) ca punct de plecare în strategiile dezvoltate pentru obținerea de feromagneți moleculari prin asamblarea de ioni metalici paramagnetici și cuplarea lor feromagnetică.

Astfel, anionul trioxalatocromat (III), $Crox^{3-}$ a fost utilizat ca "ligand" pentru ioni de Cu(II), conducând la formarea unor specii heteropolinucleare tridimensionale, caracterizate de raportul 1:1 al celor două categorii de ioni metalici. Într-adevăr, geometria ionului $Crox^{3-}$ (D_3) permite extinderea tridimensională a structurii prin coordinare de heteroatomi la grupările oxalat ce pot funcționa ca punte între ionul Cr(III) și acești heteroatomi, procesul putându-se produce tridimensional cu formarea de structuri practic infinite.

Prezenta lucrare face parte dintr-un studiu mai larg care și-a propus obținerea, pornind de la un "miez" de anion trioxalatocromat (III) de combinații complexe heteropolinucleare caracterizate de raportul 1:3 al celor două categorii de ioni metalici, 1Cr(III):3M (unde M este un heteroatom). Pentru atingerea acestui scop s-a ales drept strategie de sinteză blocarea coordinării tridimensionale generată de anionul oxalat cu un ligand cunoscut a avea astfel de proprietate și anume trietanolamina (tea).

Într-o primă etapă ne-am propus sinteza și caracterizarea unor astfel de combinații heteropolinucleare în care rolul de heteropoliatom să fie îndeplinit de ioni metalici d^{10} (Zn^{2+}, Cd^{2+}), ca bază de comparație pentru alte combinații similare, formate de această dată cu heteroatomi paramagnetici.

Partea experimentală

Sintezele compușilor urmăriți s-au realizat în soluție apoasă, prin reacția dintre trioxalatocromatul (III) de potasiu ($K_3[Crox_3].3H_2O$), azotatul de zinc (respectiv de cadmiu) și trietanolamină, în raportul stoichiometric riguros 1:3:3, parcurgând următoarele secvențe: s-au preparat soluții apoase concentrate de trioxalatocromat (III) de potasiu, respectiv de azotat al heteroatomului (Zn respectiv Cd), în raportul $1[Crox_3]^{3-}:3M^{2+}$, care au fost menținute în contact, sub agitare, la temperatura camerei, timp de 1-2 min; amestecului astfel obținut i s-a adăugat o soluție apoasă concentrată de trietanolamină, respectându-se raportul molar riguros $1[Crox_3]^{3-} : 3M^{2+}$ (Zn^{2+}, Cd^{2+}) : 3tea. În ambele cazuri, după un timp de menținere în contact, sub agitare, la temperatura camerei, de aproximativ 15 min, în soluție au început să se depună produși de reacție de culoare verde. Timpul necesar avansării semnificative a reacțiilor s-a dovedit a fi destul de lung (depășind 12 h), chiar și în aceste condiții randamentele fiind mici (sub 50%). Produșii obținuți (separați prin filtrare și purificați prin spălare cu apă distilată) au prezentat omogenitate corespunzătoare, aspectul lor fiind însă amorf. Au fost caracterizați prin analiză chimică elementară și prin spectroscopie de vibrație și electronică.

Chim. VERONICA POP și chim. VIOLETA TUDOR, Universitatea București, Facultatea de Chimie

Analiza chimică elementară s-a realizat prin metode volumetrice (Cr), termogravimetrice (H_2O, Zn, Cd) și prin combustie (C, N). Spectrele IR au fost înregistrate cu un spectrofotometru Spekord IR-71 Carl Zeiss Jena în domeniul 400-4600 cm^{-1}, iar spectrele electronice au fost înregistrate în reflexie, cu un spectrofotometru VSU 2-P Carl Zeiss Jena în domeniul 380-1150 nm.

Rezultate și discuții

Datele analitice privind cei doi compuși sintetizați sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1
DATE ANALITICE

Sistem	% (experimental / calculat)					Formula minimală
	Cr	M^{2+}	C	N	H_2O	
Cu-Zn	4,65 4,71	18,01 17,76	25,90 26,08	7,72 7,60	9,90 9,78	$CrZn_3ox_3tea_3(NO_3)_3(H_2O)_6$
Cr-Cd	4,50 4,36	28,50 28,31	23,90 24,17	6,90 7,05	4,50 4,53	$CrCd_3ox_3tea_3(NO_3)_3(H_2O)_3$

Datele prezentate în tabelul 1 reflectă faptul că, deși reacțiile de sinteză nu au fost totale, randamentele fiind destul de mici, rapoartele de combinare prevăzute s-au realizat, astfel încât este de așteptat ca structura celor doi compuși să nu fie una tridimensională.

Spectrele de vibrație a celor doi compuși sintetizați au fost interpretate prin raportare la spectrul IR al trioxalatocromatului (III) de potasiu, $K_3Crox_3.3H_2O$, înregistrat de noi (datele obținute fiind întru totul similare cu cele prezentate în literatură [8]. Principalele maxime de absorbție IR, precum și modurile normale de vibrație cărora acestea le sunt atribuite, sunt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2
MAXIME DE ABSORBȚIE ÎN IR

ν, cm^{-1}			Atribuirea
A	*B*	*C*	
3270	3280-2900	3280-2900	$\nu_{OH} + \nu_{C-H}$
1708	1700, 1680	1700, 1670	$\nu_{as\ C-O}$
1390		1390	$\nu_{as\ N-O}\ (NO_3^-)$
1380	1350, 1280	1360, 1290	$\nu_{s\ C-O} (+\nu_{C-C} + \nu_{CH-CH2})$
1250	1240, 1190	1250, 1200	$\nu_{C-C} (+\nu_{C-N})$
1030		1030	$\nu_{s\ N-O}\ (NO_3^-)$
893	880	890	δ_{O-C-O}
790		790	$\delta_{ONO}\ (NO_3^-)$
595	580	570	$\nu_{Cr-O} + \nu_{C-C}$
440		430	ν_{M-O}

A - $K_3[Crox_3] . 3H_2O$; *B* - $[CrZn_3ox_3tea_3] (NO_3)_3 (H_2O)_6$; *C* - $[CrCd_3ox_3tea_3] (NO_3)_3 (H_2O)_3$

Trebuie menționat faptul că atribuirea empirică a benzilor de absorbție în IR pe baza conceptului frecvențelor de grup nu este aplicabilă riguros sistemelor cu cicluri chelate, întrucât, ca urmare a fenomenului de rezonanță din cicluri, sunt de așteptat cuplări între diferitele moduri de vibrație.

Astfel, prezintă implicații interesante compararea pozițiilor maxime de absorbție și constantele forțelor vibrațiilor de alungire ale legăturilor C–O din oxalato-complecși (C–O (I), implicate în coordinare și C–O (II), neimplicate) și aceiași parametri corespunzători ionului oxalat liber (în care cele patru legături C–O sunt echivalente, respectiv lungimea legăturilor este de 1,27 Å și constanta de forță de alungire este de $7{,}20.10^5$ dyn/cm^2). Datele IR pentru compusul $K_3[Crox_3].3H_2O$ se corelează cu datele furnizate de analiza de raze X, indicând, pentru fiecare ion oxalat, existența a două legături C–O (I), implicate în legături cu ionul Cr(III), mai lungi (1,39 Å) și ale altor două legături, C–O (II), mai scurte (1,17 Å), constantele de forță de alungire fiind, de asemenea, diferite: (C–O (I): $5{,}30.10^5$ dyn/cm^2; C–O (II): $9{,}4.10^5$ dyn/cm^2). Aceste rezultate par deci să sugereze că în $K_3[Crox_3].3H_2O$ ordinul de legătură este invers proporțional cu tăria legăturii în cazul legăturii C–O(I) și direct proporțional cu tăria legăturii în cazul legăturii Cr(III)–O. Dar, după cum se observă din tabelul 2, nu există moduri de vibrație de alungire pure; cu toate acestea, banda cu maximul de absorbție situat în jurul valorii de 1700 cm^{-1} poate fi atribuită vibrației de întindere asimetrică a legăturii C–O (II), iar maximele din intervalul 1250-1400 cm^{-1} pot fi atribuite vibrațiilor de întindere simetrică a legăturilor C–O (I), banda cu maxim în jurul valorii de 800 cm^{-1} fiind proprie vibrației de deformare a grupării O–C–O.

Spectrele IR ale compușilor heteropolinucleari sintetizați prezintă o similitudine avansată cu cel al trioxalatului Cr(III) de potasiu, ceea ce sugerează conservarea oxoanionului $[Crox_3]^{3-}$ în cursul procesului de coordinare a heteroatomilor.

Trebuie menționat faptul că alura spectrelor IR ale combinațiilor heteronucleare sintetizate prezintă o similitudine avansată cu cea a spectrului $K_3[Crox_3].3H_2O$. Modificările survenite în spectrele IR ale complecșilor cu heteroatomi Zn(II), Cd(II), precum și concluziile care decurg din acestea, sunt următoarele:

- banda cu maxim la 1708 cm^{-1} în spectrul IR al trioxalatocromatului (III) de potasiu, atribuită vibrației de întindere asimetrică a legăturilor C–O din anionii oxalat este mai largă și prezintă o ușoară deplasare în cazul compușilor heteropolinucleari; același lucru se constată în cazul benzii care în spectrul $K_3[Cr(ox)_3].3H_2O$ prezintă un maxim la 1250 cm^{-1} și care este atribuită în principal vibrației de întindere simetrică a legăturilor C–O din anionii oxalat; ambele aceste caracteristici evidențiază faptul că în compușii sintatizați anionii oxalat funcționează ca punte între ionii metalici diferiți;
- alături de maximele atribuite vibrațiilor de valență Cr–O în spectrele IR ale compușilor sintetizați se semnalează, în apropierea valorii de 400 cm^{-1}, benzi suplimentare, care pot fi atribuite vibrațiilor de valență Zn–O, respectiv Cd–O;
- benzile cu maxime bine conturate la valorile 1390, 1030 și 790 cm^{-1}, proprii vibrațiilor de întindere asimetrică, simetrică și respectiv vibrațiilor de deformare a legăturilor din ionul NO_3^- liber, duc la concluzia că în compușii sintetizați ionii azotat nu sunt coordinați la ionul metalic.

Pe baza informațiilor furnizate de analiza chimică elementară și studiul spectrelor IR, compușii sintetizați au fost formulați astfel: $[Crox_3Zn_3tea_3].3NO_3.6H_2O$, respectiv $[Crox_3Cd_3tea_3].3NO_3.3H_2O$.

Spectrele electronice ale acestor compuși au fost interpretate prin raportare la spectrul electronic al trioxalatocromatului (III) de potasiu. Spectrele electronice ale celor două combinații complexe polinucleare cu heteroatomi de zinc, respectiv de cadmiu, prezintă o similitudine avansată cu spectrul electronic al $K_3[Crox_3].3H_2O$, ceea ce era de așteptat, dată fiind absența tranzițiilor d-d în cazul heteroatomilor cu configurația d^{10}. Astfel, maximele de absorbție înregistrate se datorează, în toate cazurile, doar tranzițiilor d-d proprii ionului Cr^{3+} înconjurat octaedric (tabelul 3). Alura spectrelor electronice ca și poziția maximelor de absorbție evidențiază faptul că în compușii polinucleari cu heteroatomi de Cd(II), respectiv de Zn(II) se conservă unitatea structurală reprezentată de anionul $[Crox_3]^{3-}$, în jurul căreia se coordinează ionii d^{10}.

Ionul Cr^{3+} (d^3) cu înconjurare octaedrică admite trei tranziții d-d permise de spin și anume: $^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$, $^4T_{1g}$ (F) $\leftarrow {}^4A_{2g}$, $^4T_{1g}$ (P) $\leftarrow {}^4A_{2g}$ dintre care, cea de energie maximă, $^4T_{1g}$ (P) $\leftarrow {}^4A_{2g}$, corespunde unor numere de undă mai mari de 30000 cm^{-1} și este în general mascată de benzi de transfer de sarcină sau de benzi proprii ale liganzilor, atunci când aceștia absorb în UV.

Celelalte două benzi se înregistrează în cazul cromoforilor $Cr(III)O_6$ în intervalul 23000-25000 cm^{-1} ($^4T_{1g}$ (F) $\leftarrow {}^4A_{2g}$), respectiv 17000-18000 cm^{-1} ($^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$).

Tabelul 3

MAXIME DE ABSORBȚIE ELECTRONICĂ ȘI TRANZIȚII ATRIBUITE

Compus	$^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$	$^4T_{1g}(F) \leftarrow {}^4A_{2g}$
$K_3[Crox_3] \cdot 3H_2O$	17200 cm^{-1}	23000 cm^{-1}
$[Crox_3Zn_3tea_3]\ 3NO_3^- \cdot 6H_2O$	17250 cm^{-1}	23500 cm^{-1}
$[Crox_3Cd_3tea_3]\ 3NO_3^- \cdot 3H_2O$	17240 cm^{-1}	23800 cm^{-1}

După cum se observă din tabelul 3, pozițiile celor două maxime de absorbție sunt practic identice în $K_3[Crox_3].3H_2O$ și în cele două combinații complexe heteropolinucleare, anumite modificări semnificative înregistrându-se numai în ceea ce privește intensitatea benzilor (intensitatea fiind mai slabă în cazul combinațiilor polinucleare).

Concluzii

Informațiile obținute în legătură cu combinațiile complexe polinucleare sintetizate sugerează că structura acestora se organizează în jurul unui anion "central" $Crox^{3-}$, cu simetrie D_3 prin coordinarea a trei heteroatomi d^{10} (Zn, Cd) / anion $[Crox_3]^{3-}$, prin intermediul grupurilor oxalat, fiecare dintre acestea jucând rol de punte dublă între ionul Cr^{3+} și un ion d^{10}. Propagarea în continuare a procesului de coordinare, prin intermediul grupărilor oxalat ale altui anion $[Crox_3]^{3-}$, cu formarea de structuri tridimensionale, este întreruptă cu ajutorul trietanolaminei, care blochează propagarea lanțurilor Cr–ox–M^{II}–ox–Cr—, impunând totodată o geometrie de înconjurare octaedrică distorsionată a ionilor d^{10}; astfel, numărul de coordinare 6 al metalelor d^{10} din această categorie de compuși se realizează pe seama a doi atomi de oxigen din gruparea oxalat în punte și, respectiv, a trei atomi de oxigen și a perechii de electroni neparticipanți din molecula de trietanolamină.

Bibliografie

1. YU PEI, JOURNAUX, Y. și KAHN, O., Inorg.Chem., **28**, 1989, p. 100
2. ZHANG, Z.J., MATSUMOTO, N., OKAWA, H. și KIDA, S., Chem.Lett., 1990, p. 87
3. OSHIO, H. și NAGASHIMA, U., Inorg.Chem., **31**, 1992, p. 3295
4. DECURTINIS, S., SCHMALLE, H.W. și OSWALD, R., Inorg.Chem.Acta, **216**, 1994, p. 65
5. OHIBA, M., TAMAKI, H., MATSUMO, N. și OKAWA, H., Inorg.Chem., **32**, 1993, p. 5385
6. TAMAKI, H., ZHANG, Z.J. și MATSUMOTO, N., J.Am.Chem.Soc., **114**, 1992, p. 6974
7. FARELL, R.P., HAMBLEY, T.W. și LAY, P.A., Inorg.Chem., **34**, 1955, p. 157
8. NAKAMOTO, K., Infrared Spectra of Inorg. and Coord.Comp., Wiley and Sons Inc., 1963
9. LEVER, A.B.P., Inorganic Electronic Spectroscopy, Elsevier Publishing Comp., 1968

Intrat în redacție : 6.III.1996

MIRELA GHEORGHIȘOR
MIHAELA UNGUREANU

Studiul proceselor de electrod la oxidarea pe platină și pe grafit a monooctiladipatului

C.Z.: 541.135.2

Electrode processes in electrochemical oxidation of monooctyl adipate on platinum were studied. The rate of the process, as a whole, dependents on natrium monooctyl adipate concentration. The partial order of reaction has been calculated on Pt and graphite.

Studiul proceselor de electrod la oxidarea monooctiladipatului (MOA) a fost determinat de rezultatele obținute în electrolizele preparative, care au avut ca obiectiv sinteza dioctilsebacatului [1], prin condensarea electrochimică directă a monooctiladipatului. În aceste electrolize s-au obținut randamente mici de dioctilsebacat. Electroliza a decurs în condiții dificile, curentul scăzând continuu, ceea ce a determinat mărirea treptată a tensiunii pe baie.

Pentru a putea explica această comportare s-au analizat procesele de electrod la oxidarea MOA pe platină cu ajutorul curbelor de polarizare.

În lucrarea de față sunt prezentate curbele obținute la polarizarea electrodului de lucru cu semnal triunghiular de potențial și concluziile rezultate în urma analizei acestora.

Partea experimentală

Pentru trasarea curbelor de polarizare în regim nestaționar s-a folosit o instalație formată din:

- potențiostat Princeton Applied Research Model 179; generator de impulsuri triunghiulare ORION EMG-1117/2; înregistrator X-Y; celulă electrochimică.

Celula electrochimică folosită a fost o celulă cu compartimente separate printr-o membrană semipermeabilă de tip Vycor. Electrodul de referință a fost un electrod de calomel saturat. Toate valorile de potențial s-au raportat la potențialul electrodului normal de hidrogen. Determinările s-au efectuat la o temperatură constantă de 20°C.

Înaintea fiecărui experiment electrodul de platină (electrod de lucru având suprafața S=0,7 cm^2) a fost supus unei pregătiri chimice și electrochimice a suprafeței în $H_2SO_4$1N, până la obținerea ciclovoltamogramei caracteristice [2].

Electrolitul folosit pentru trasarea curbelor de polarizare a conținut: monooctiladipat (MOA); monooctiladipat de sodiu (MOANa), dioctiladipat, metanol, apă 1%.

Reactivii folosiți au fost de puritate analitică.

MOA a fost obținut prin esterificarea parțială a acidului adipic cu 2-etil-hexanol; s-a cules fracțiunea cu p.f. 184-206°C/4 mmHg.

MOANa s-a obținut prin neutralizarea parțială a MOA cu soluție de CH_3ONa în metanol.

Rezultate și discuții

S-au studiat procesele de electrod la oxidarea anodică a monooctiladipatului de sodiu (MOANa într-o soluție metanolică cu conținut redus de apă (% vol) conținând și monooctiladipat liber (MOA) în concentrație de 0,1M.

Ing. MIRELA GHEORGHIȘOR, Matpur S.A. București, ing. MIHAELA UNGUREANU, Universitatea Politehnică București, Facultatea de Chimie Industrială

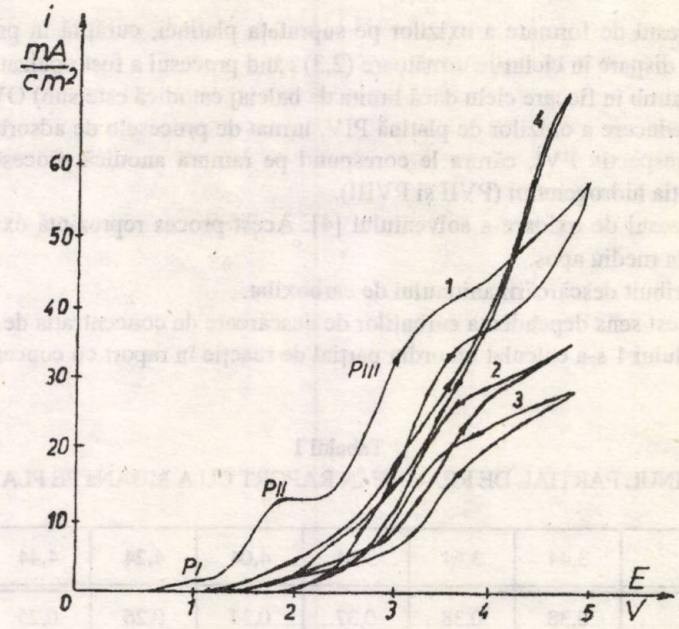


Fig. 1. Ciclovoltamograme succesive pe platină fără agitarea electrolitului: *1*, *2*, *3* (ciclurile 1, 2, 3 respectiv) și în regim de agitare a electrolitului: *4* (ciclurile 1, 2, 3 suprapuse); c_{MOANa} = 0,3 M; v = 49 mV/s

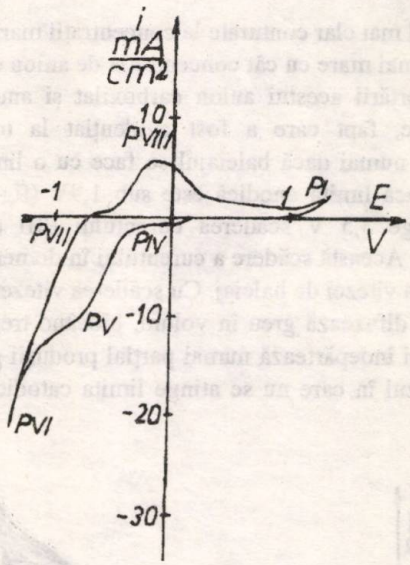


Fig. 2. Ciclovoltamograme pe platină cu limita anodică în domeniul procesului PI și limita catodică de -1,4 V; c_{MOANa} = 0,1 M; c_{MOA}=0,1 M; v = 124 mV/s

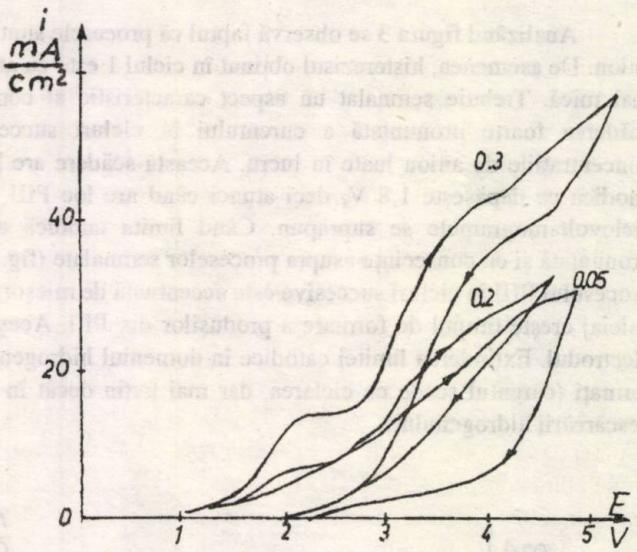


Fig. 3. . Ciclovoltamograme pe platină (ciclurile 1) la diferite concentrații de anioni carboxilați: c_{MOANa} = 0,05 M (*1*); 0,2 M (*2*); 0,3 M (*3*)

În figura 1 sunt prezentate 3 ciclovoltamograme succesive obținute pentru o soluție conținând MOANa în concentrație de 0,3 M. Se pot evidenția 3 procese caracteristice; notate cu PI PII și PIII. PI începe la aproximativ 0,9 V și atinge o valoare limită de circa 2 mA/cm^2. PII se suprapune peste PI, începe la circa 1,2 V și atinge o valoare limită de circa 12 mA/cm^2.

PIII se suprapune peste PI, începe la aproximativ 2,5 V și este caracterizat de curenți mari.

După 3,5 V PIII este încetinit și creșterea curentului cu potențialul electrodului de lucru are loc mai lent.

Cele 3 procese evidențiate sunt ireversibile. Pe ramura catodică a ciclovoltamogramei nu se observă nici un proces în domeniul investigat. Ramura de întoarcere a ciclovoltamogramei prezintă un histerezis relativ mare în ciclul 1. În ciclurile 2 și 3 pe ramura de întoarcere se înregistrează curenți anodici mai mari decât la ducere.

Prin analogie cu studiul comportării altor anioni carboxilat în soluții metanolice cu conținut redus de apă [3] s-au făcut următoarele atribuiri pentru cele 3 procese semnalate astfel:

- PI este procesul de formare a oxizilor pe suprafața platinei, curățită în prealabil. În acest sens pledează faptul că PI dispare în ciclurile următoare (2,3) când procesul a fost epuizat.

PI apare în schimb în fiecare ciclu dacă limita de baleiaj catodică este sub) OV (fig. 2). În acest caz are loc procesul de reducere a oxizilor de platină PIV, urmat de procesele de adsorbție și de descărcare a hidrogenului PV și respectiv PVI, cărora le corespund pe ramura anodică procesele inverse, respectiv descărcarea și desorbția hidrogenului (PVII și PVIII).

- PII este procesul de oxidare a solventului [4]. Acest proces reprezintă oxidarea metanolului la CH_2O, CO sau CO_2 în mediu apos.

- PIII a fost atribuit descărcării anionului de carboxilat.

Pledează în acest sens dependența curenților de descărcare de concentrația de anion (fig. 3).

Conform tabelului 1 s-a calculat un ordin parțial de reacție în raport cu concentrația de MOANa de circa 0,3 M.

Tabelul 1

ORDINUL PARȚIAL DE REACȚIE ÎN RAPORT CU A MOANa PE PLATINĂ

E, V	3,44	3,64	3,84	4,04	4,24	4,44	4,64	4,84
n	0,38	0,38	0,37	0,34	0,26	0,25	0,23	0,23
Coeficient de regresie	0,91	0,87	0,88	0,91	0,88	0,84	0,82	0,82

Analizând figura 3 se observă faptul că procesele sunt cel mai clar conturate la concentrații mari de anion. De asemenea, histerezisul obținut în ciclul 1 este cu atât mai mare cu cât concentrația de anion este mai mică. Trebuie semnalat un aspect caracteristic al comportării acestui anion carboxilat și anume scăderea foarte pronunțată a curentului în cicluri succesive, fapt care a fost evidențiat la toate concentrațiile de anion luate în lucru. Această scădere are loc numai dacă baleiajul se face cu o limită anodică ce depășește 1,8 V, deci atunci când are loc PIII. Dacă limita anodică este sub 1,9V (fig. 4) ciclovoltamogramele se suprapun. Când limita anodică atinge 3,5 V scăderea curentului PIII este pronunțată și cu consecințe asupra proceselor semnalate (fig. 5). Această scădere a curentului în domeniul procesului PIII în cicluri succesive este accentuată de micșorarea vitezei de baleiaj. Cu scăderea vitezei de baleiaj crește timpul de formare a produșilor din PIII. Aceștia difuzează greu în volum, blocând treptat electrodul. Extinderea limitei catodice în domeniul hidrogenului îndepărtează numai parțial produșii grei formați (curentul scade cu ciclarea, dar mai puțin decât în cazul în care nu se atinge limita catodică a descărcării hidrogenului).

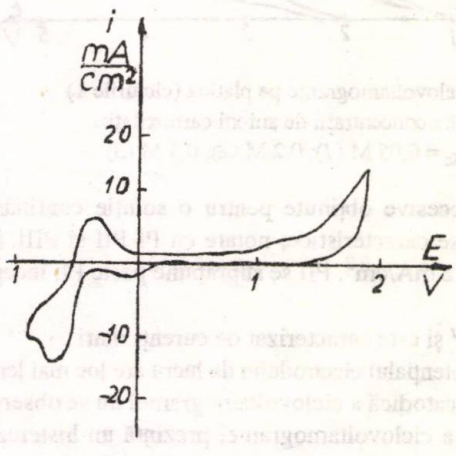


Fig. 4. Ciclovoltamograme succesive pe platină (trei cicluri) cu limita anodică +1,9V, c_{MOANa} = 0,1 M; v = 125 mV/s

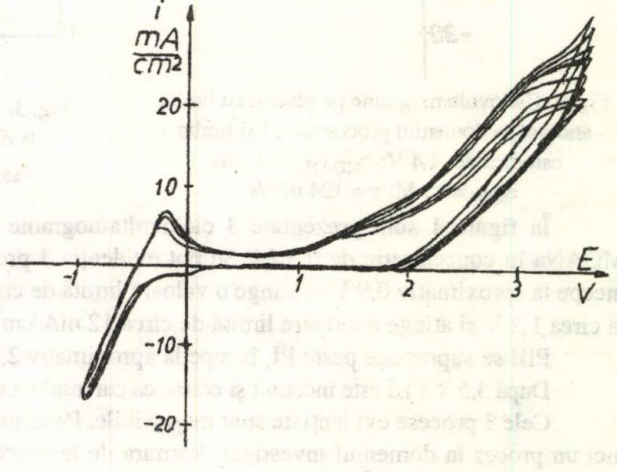


Fig. 5. Ciclovoltamograme succesive pe platină (ciclurile 5-12) cu limita anodică +3,5 V și limita catodică de -1 V; c_{MOANa} = 0,1 M; v = 120 mV/s

În regim de agitare a electrolitului curenții nu mai scad odată cu ciclarea (fig. 1, curba 4). Acest fapt a putut fi explicat prin deblocarea suprafeței electrodului de produșii formați în PIII prin convecție. Curba 4 din figura 1 în regim de agitare a electrolitului nu prezintă histerezis în domeniul procesului PIII. În acest domeniu curentul prezintă oscilații datorate formării de gaze pe electrod. Această comportare poate fi corelată cu observațiile făcute în electrolizele preparative și anume produsul de dimerizare dioctiladipatul are masa moleculară foarte mare (426 g/mol) fiind transferat lent din vecinătatea electrodului în volum.

În figura 6 sunt prezentate ciclovoltamogramele obținute pe platină la diferite viteze de baleiaj (electrodul pregătit în flacără). Se observă faptul că curenții pentru PII și PIII cresc cu viteza de baleiaj.

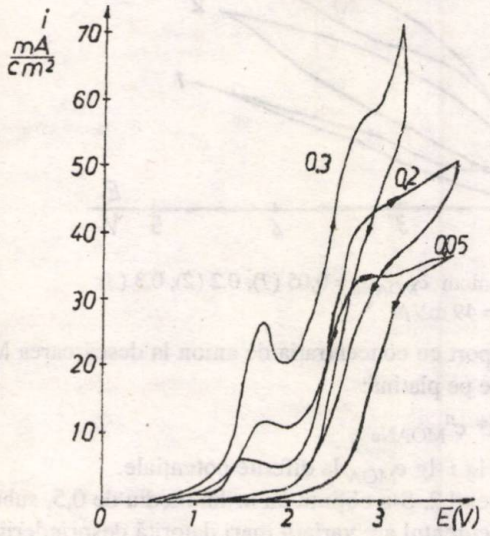


Fig. 6. Influența vitezei de baleiaj pe electrod de platină
v: 12 (*1*); 36 (*2*); 84 (*3*) mV/s;
c_{MOANa} = 0,3 M

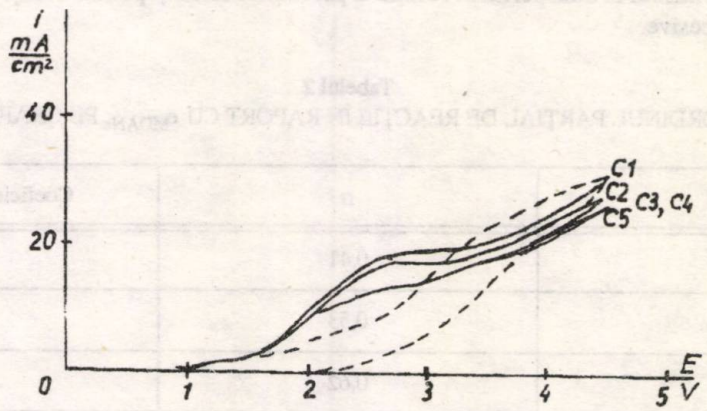


Fig. 7. Ciclovoltamograme succesive pe grafit (ciclurile 1-5) și pe platină (ciclul 1):
c_{MOANa} = 0,2 M; *v*=49 mV/s

În figura 7 sunt prezentate ciclovoltamogramele succesive obținute pe grafit pentru o concentrație de MOANa de 0,2 M. Se observă faptul că aceste ciclovoltamograme sunt apropiate ca valori de curent spre deosebire de comportarea semnalată pe platină (curenții scădeau foarte mult în cicluri succesive). În figura 7 s-a reprezentat cu linie punctată ciclovoltamograma obținută în aceleași condiții pe platină. Se observă faptul că procesele de oxidare încep pe grafit la 1,4 V. Curentul crește rapid la valori de circa 2 ori mai mari decât pe platină, iar la 2,4 V prezintă o limitare. La peste 3 V curentul crește din nou, dar mai lent, situându-se sub valorile obținute pe platină în acest domeniu de potențial. Ținând seama de faptul că în electrolizele preparative pe grafit s-au obținut preponderent produși de oxidare bielectronică, iar DOS (produsul rezultat prin cuplare Kolbe) s-a obținut numai în cantități foarte mici (n=2-4%) putem presupune că pe grafit primul proces de oxidare semnalat (1,4 < E < 3 V) corespunde unui proces de oxidare bielectronică a MOA. Produșii formați sunt de mase moleculare mai mici decât DOS și sunt mai ușor de îndepărtat de pe electrod, ceea ce face ca curenții obținuți în cicluri succesive să aibă valori apropiate. Procesul de oxidare are loc cu viteze care cresc concentrația de anion (fig. 8).

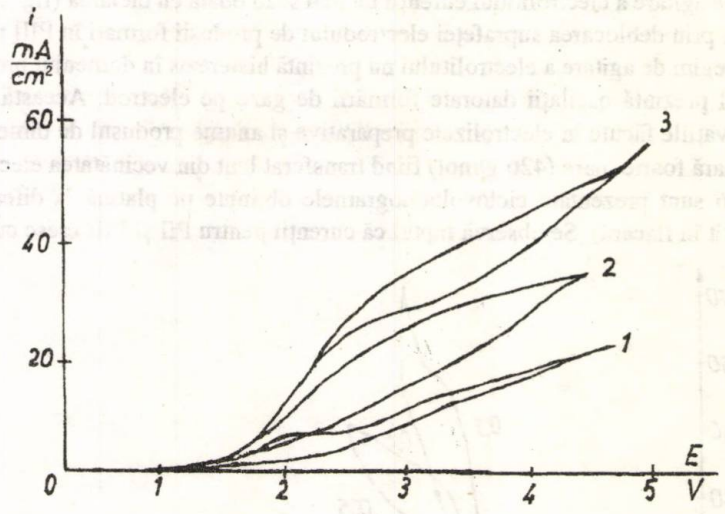


Fig. 8. Influența concentrației de anioni c_{MOANa} = 0,05 (*1*); 0,2 (*2*); 0,3 (*3*); v = 49 mV/s

S-a calculat ordinul parțial de reacție în raport cu concentrația de anion la descărcarea MOANa pe grafit după relația (1) în mod analog cu calculul de pe platină:

$$i = k^* \, c^n_{MOANa}$$

n s-a obținut ca medie statistică a valorilor lg i -lg c_{MOA} la diferite potențiale.

Rezultatele calculate sunt prezentate în tabelul 2. S-a obținut un ordin mediu de 0,5, subunitar ca și pe platină. La peste 3 V pe grafit se degajă gaze (curentul are variații mari datorită desprinderii bulelor de gaz). Acestea pot contribui la transportul în soluție al produșilor formați pe electrod și de aceea curentul nu scade în cicluri succesive.

Tabelul 2

ORDINUL PARȚIAL DE REACȚIE ÎN RAPORT CU c_{MOANa} PE GRAFIT

E, V	n	Coeficient de regresie
2,24	0,41	0,99
2,44	0,53	0,99
2,64	0,62	1,00
2,84	0,67	1,00
5,04	0,61	1,00
3,24	0,53	1,00
3,44	0,48	1,00
3,64	0,45	0,99
3,84	0,45	1,00
4,04	0,42	1,00
4,24	0,41	1,00

Concluzii

S-au analizat procesele de oxidare pe platină ale monooctiladipatului de sodiu. S-au evidențiat următoarele procese: oxidarea platinei; oxidarea solventului; descărcarea anionului carboxilat.

S-a calculat un ordin parțial de reacție în raport cu MOANa de 0,3 M. Valoarea subunitară obținută denotă o competiție de adsorbție a anionului cu monoesterul liber sau cu dioctilsebacatul prezent în amestecul studiat.

S-a observat că picul caracteristic descărcării anionului carboxilat scade foarte mult cu ciclarea, dacă baleiajul are loc între +0,5 și +4 V și mai puțin dacă are o limită catodică de 1V. Scăderea este accentuată de micșorarea vitezei de baleiaj și este anihilată în regim de agitare a electrolitului. Acest fapt a fost explicat prin formarea unui film de produși grei în vecinătatea electrodului, care este transferat greu în soluție datorită masei moleculare mari și blochează electrodul determinând scăderea bruscă a curentului. Această explicație este în concordanță cu scăderea puternică în timp a curentului în electrolizele preparative și cu conversiile și randamentele mici de dioctilsebacat obținute.

S-au analizat procesele de oxidare pe grafit ale monooctiladipatului de sodiu.

Procesul de oxidare a MOANa pe grafit începe la potențiale cu circa 1 V mai electropozitive decât pe platină și se caracterizează prin densități de curent mai mari. La peste 3 V curentul de proces se situează sub valorile obținute pe platină.

S-a presupus că în domeniul 1,4-3 V are loc oxidarea bielectronică a MOA cu formare de produși cu mase moleculare mai mici, care sunt transferați mai ușor de pe electrod în soluție. Transferul este favorizat și de gazele care se degajă pe anod la potențiale > 3 V.

Monooctiladipatul suferă reacții electrochimice de decarboxilare pe platină cu viteze mari în ciclul I. Scăderea curentului în ciclurile următoare se datorează probabil blocării suprafeței electrodului cu produși de reacție cu mase moleculare mari probabil. Îndepărtarea produșilor grei de pe suprafață constituie o etapă lentă, care determină scăderea vitezei de desfășurare a procesului global. Analiza acestor aspecte și randamentele mici obținute nu îndreptățesc folosirea MOA în locul monometiladipatului în etapa de condensare electrochimică, chiar dacă în cazul monometiladipatului este necesară o etapă suplimentară de transesterificare cu octanol.

Bibliografie

1. GHEORGHIȘOR, M. și UNGUREANU, M., Rev. Chim. (București), **46**, nr. 10, 1995, p. 893
2. STERNBEG, S., UNGUREANU, M. și ROȘCA, S., Rev. Roum. Chim., **34**, nr. 1, 1989, p. 337
3. UNGUREANU, M., Teza de doctorat, IPB, 1988
4. VASSILIEV, S., KOVSMAN, M.P. și FREIDIIN, C.N., Electrochim. Acta, **27**, nr. 7, 1982, p. 937

Intrat în redacție : 18.I.1995

MIHAELA ULMANU
ILDIKO ANGER

Cercetări privind identificarea de noi materiale cu proprietăți absorbante pentru îndepărtarea avansată a ionului cupric din soluții diluate

C.Z.: 504:546.56

The paper presents the results got on identification of new materials having adsorbant and ion exchange properties used in copper ions removal from the diluted aqueous solution.

The influence of the copper ion concentration, in the initial solution, upon the adsorption capacity of the tested materials, as well as upon the copper removal yields from the solution is also evidentiated.

Puternica industrializare și extindere a urbanizării creează noi și variate probleme ecologice, păstrarea calității mediului înconjurător fiind o problemă din ce în ce mai stringentă, care îmbracă forme tot mai complexe.

Dintre cei trei constituenți ai mediului înconjurător apele sunt, poate, cele mai expuse pericolului de poluare, în special chimică, deoarece cantitățile zilnice pe care industria le produce și le deversează sunt enorme.

Printre contaminanții efluenților industriali se numără și ionii metalelor neferoase grele: mercur, cupru, zinc ș.a., care sunt foarte toxici. În tabelul 1 sunt trecute, pentru exemplificare, concentrațiile unor metale grele, care duc la distrugerea efectivului piscicol din ape [1].

Tabelul 1

CONCENTRAȚIILE UNOR METALE GRELE
CARE PROVOACĂ DISTRUGEREA EFECTIVULUI PISCICOL DIN APE

Ionul metalic	Concentrația în ape, mg/l
Hg	0,29
Cu	3,3
Zn	8,4
Cd	17,0
Ni	128,0
Co	125,0

Din aceste date reiese că, după ionul mercur, ionul cupric este un puternic contaminant, care poate distruge fauna din râuri pe distanțe mari de la sursă. De aici, necesitatea elaborării unor noi tehnici și tehnologii de eliminare avansată a ionilor metalelor grele.

În ultimii ani, în literatura de specialitate au apărut tot mai multe informații privind posibilitatea îndepărtării avansate a ionilor metalelor grele din ape reziduale cu ajutorul materialelor cu proprietăți absorbante [2-4].

Chim. MIHAELA ULMANU și ing. ILDIKO ANGER, IMNR București

Lucrarea de față prezintă rezultatele obținute în urma experimentărilor de separare avansată a ionului cupric din soluții diluate de clorură cuprică, pe diferite materiale cu proprietăți absorbante: cenușă de termocentrală, site moleculare, rumeguș, diatomită, silicagel, zeolit ZSM-5 forma sodiu, bentonită și cenușă reziduală provenită din industria alimentară. S-a urmărit variația capacității de reținere a cuprului pe materialele testate în funcție de concentrația cuprului în soluția inițială, care a fost cuprinsă între 66...240 mg Cu/l.

Partea experimentală

Materiale utilizate

Soluțiile de clorură cuprică, pe care s-au efectuat încercările, s-au preparat prin solubilizarea în apă distilată a cantităților corespunzătoare de clorură cuprică dihidrat, reactiv p.a.

Din cele opt materiale testate, patru au fost produși de puritate Merck (sitele moleculare, diatomita, silicagelul și bentonita). Structural, constituentul principal al diatomitei este illitul, iar al bentonitei, montmorillonitul.

Zeolitul ZSM-5 este preparat în țară; el are raportul SiO_2/Al_2O_3 de 44,3, conținut de sodiu de 0,578 și volumul porilor de 0,18 cm^3/g.

Celelalte trei materiale sunt materiale reziduale. Cenușa de termocentrală provine de la termocentrala Doicești și are drept component principal mullitul, iar cenușa reziduală din industria alimentară este un amestec de carbonați de potasiu, calciu, magneziu și silicoaluminat de sodiu și potasiu.

Absorbția ionului cupric

Probe de câte 2 g material absorbant, cântărite la balanța analitică s-au introdus în câte 100 ml soluție apoasă de clorură cuprică de 66, 180 și 240 mg/l, în vase Erlenmayer și s-au menținut la temperatura de 21°C, sub agitare, timp de 2 h. Partea solidă s-a separat prin filtrare, iar în soluțiile obținute s-a măsurat pH și s-a determinat conținutul de cupru prin spectrometrie în absorbție atomică.

Rezultate și discuții

În tabelul 2 sunt prezentate rezultatele obținute în încercările de separare a cuprului din soluția de clorură cuprică cu conținut de 66 mg Cu/l.

Tabelul 2

ABSORBȚIA CUPRULUI DIN SOLUȚIA DE CLORURĂ CUPRICĂ CU CONȚINUT DE 66 mg Cu/l

Nr. crt.	Material utilizat	*p*H soluție		Concentrație Cu în soluție, mg/l		Cu absorbit	
		inițial	final	inițială	finală	mg/g material	%
1	Cenușă termocentrală	5,96	6,04	66	23	2,15	65,15
2	Site moleculare	5,96	6,74	66	21	2,25	68,18
3	Rumeguș	5,96	4,85	66	19,7	2,315	70,15
4	Diatomită	5,96	7,55	66	0,9	3,25	98,63
5	Silicagel	5,96	4,60	66	32	1,70	51,51
6	Zeolit ZSM-5	5,96	7,55	66	0,025	3,29	99,62
7	Bentonită	5,96	7,20	66	sub 0,01	3,299	99,99
8	Cenușă reziduală din industria alimentară	5,96	10,86	66	sub 0,01	3,299	99,99

Din datele prezentate în tabelul 2 trebuie remarcată variația *p*H soluțiilor rezultate după tratare, care este foarte diferită, în funcție de natura materialului testat. Astfel, în cazul utilizării cenușii de termocentrală, *p*H, practic, nu variază, fapt care poate fi explicat prin aceea că mecanismul prin care este reținut cuprul din soluție este adsorbția. În cazul materialelor 2, 4, 6 și 7 are loc o creștere a valorii *p*H cuprinsă între 0,78...1,59 unități de *p*H, creștere care se datorează ionilor alcalini sau alcalino-pământoși existenți în compoziția materialelor și puși în libertate în soluție, ca urmare a schimbului de ioni cu ionii de cupru existenți în soluție. Îndepărtarea cuprului din soluție are loc în acest caz atât prin adsorbție, cât și prin schimb ionic. Schimbul ionic stă și la baza reținerii ionilor de cupru din soluție în cazul silicagelului și rumegușului, diferă numai natura ionilor cu care se realizează schimbul ionic, în acest caz fiind vorba de ioni de hidrogen (care produc scăderea valorii *p*H cu mai mult de o unitate) [5].

Tabelul 3

ABSORBȚIA CUPRULUI DIN SOLUȚIA DE CLORURĂ CUPRICĂ CU CONȚINUT DE 180 mg Cu/l

Nr. crt.	Material utilizat	*p*H soluție		Concentrație Cu în soluție, mg/l		Cu absorbit	
		inițial	final	inițială	finală	mg/g material	%
1	Cenușă termocentrală	5,82	5,93	180	130	2,5	27,77
2	Site moleculare	5,82	6,59	180	92	4,4	48,88
3	Rumeguș	5,82	4,73	180	93	4,35	48,33
4	Diatomită	5,82	7,03	180	75	5,25	58,33
5	Silicagel	5,82	4,45	180	120	3,0	33,33
6	Zeolit ZSM-5	5,82	7,40	180	1	8,95	99,44
7	Bentonită	5,82	7,10	180	sub 0,1	8,999	99,99
8	Cenușă reziduală din industria alimentară	5,82	10,74	180	sub 0,1	8,999	99,99

Cenușa reziduală provenită din industria alimentară este, așa cum s-a arătat, un amestec de carbonați și aluminosilicați. Prin solubilizare în apă, sunt puși în libertate ioni de potasiu, care produc creșterea valorii *p*H cu circa 5 unități; în acest caz mecanismul de separare a cuprului din soluție este precipitarea hidroxidului de cupru greu solubil.

În tabelul 3 sunt prezentate rezultatele obținute în încercările de îndepărtare avansată a cuprului din soluția de clorură cuprică cu conținut de 180 mg Cu/l.

Din datele trecute în tabelul 3 se constată că variația *p*H în soluțiile obținute după tratare este asemănătoare cu cea observată la seria precedentă, iar capacitățile de adsorbție variază în limitele 2,5...8,99 mg Cu/g material. În tabelul 4 sunt trecute rezultatele obținute pentru soluția cu conținut de cupru de 240 mg Cu/l.

Din datele trecute în tabelul 4 se constată că variația *p*H este asemănătoare cu cea a soluțiilor precedente; capacitățile de absorbție variază în limitele 1,4...11,99 mg Cu/g material testat. În fiecare tabel sunt trecute și randamentele de îndepărtare a ionului cupru, deși parametrul important al procesului este capacitatea de absorbție a materialelor testate. Așa cum s-a arătat, reținerea cuprului pe materialele testate are loc prin cel puțin trei mecanisme diferite, în funcție de natura materialului: absorbție, schimb ionic, precipitare; din acest considerent am denumit capacitate de absorbție, capacitatea materialelor testate de a reține cuprul din soluție.

Tabelul 2

ABSORBȚIA CUPRULUI DIN SOLUȚIA DE CLORURĂ CUPRICĂ CU CONȚINUT DE 240 mg Cu/l

Nr. crt.	Material utilizat	*p*H soluție		Concentrație Cu în soluție, mg/l		Cu absorbit	
		inițial	final	inițială	finală	mg/g material	%
1	Cenușă termocentrală	5,69	5,86	240	188	2,6	21,66
2	Site moleculare	5,69	6,23	240	206	1,7	14,16
3	Rumeguș	5,69	4,61	240	170	3,5	29,16
4	Diatomită	5,69	6,90	240	135	5,25	43,75
5	Silicagel	5,69	4,35	240	212	1,4	11,66
6	Zeolit ZSM-5	5,69	7,15	240	20,1	11	91,66
7	Bentonită	5,69	7,01	240	5,9	11,7	97,54
8	Cenușă reziduală din industria alimentară	5,69	10,70	240	1	11,99	99,94

În figurile 1 și 2 este prezentată variația cantității de cupru reținută/gram de material testat în funcție de concentrația cuprului în soluția inițială și, respectiv, a randamentelor de îndepărtare a cuprului din soluție.

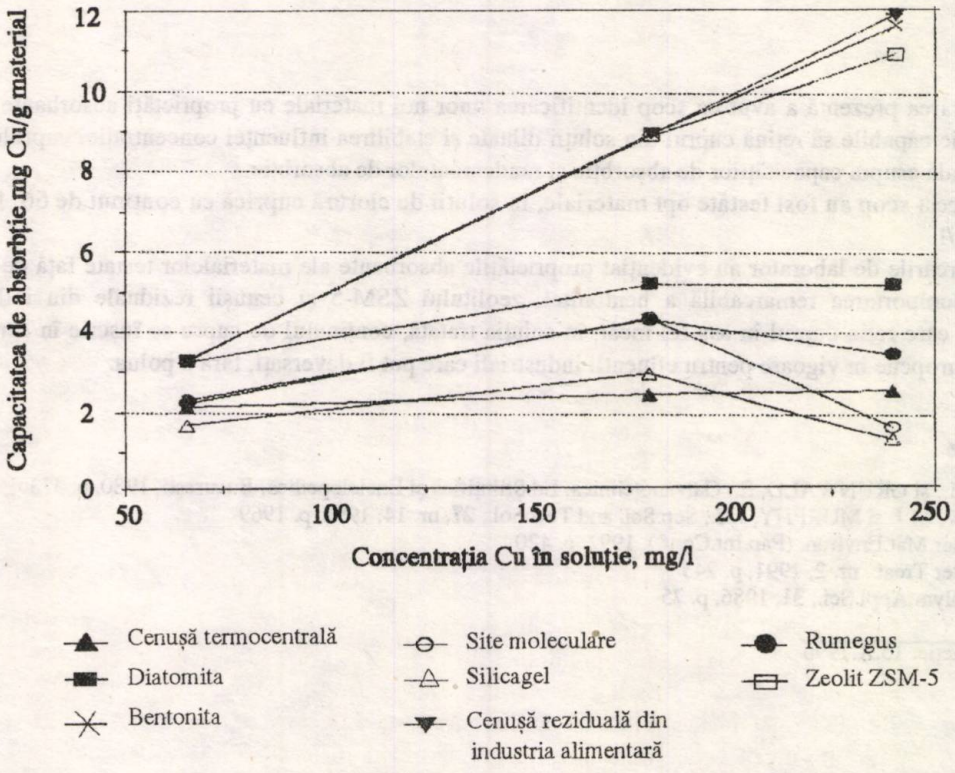


Fig. 1. Influența concentrației cuprului în soluția inițială asupra capacității de absorbție

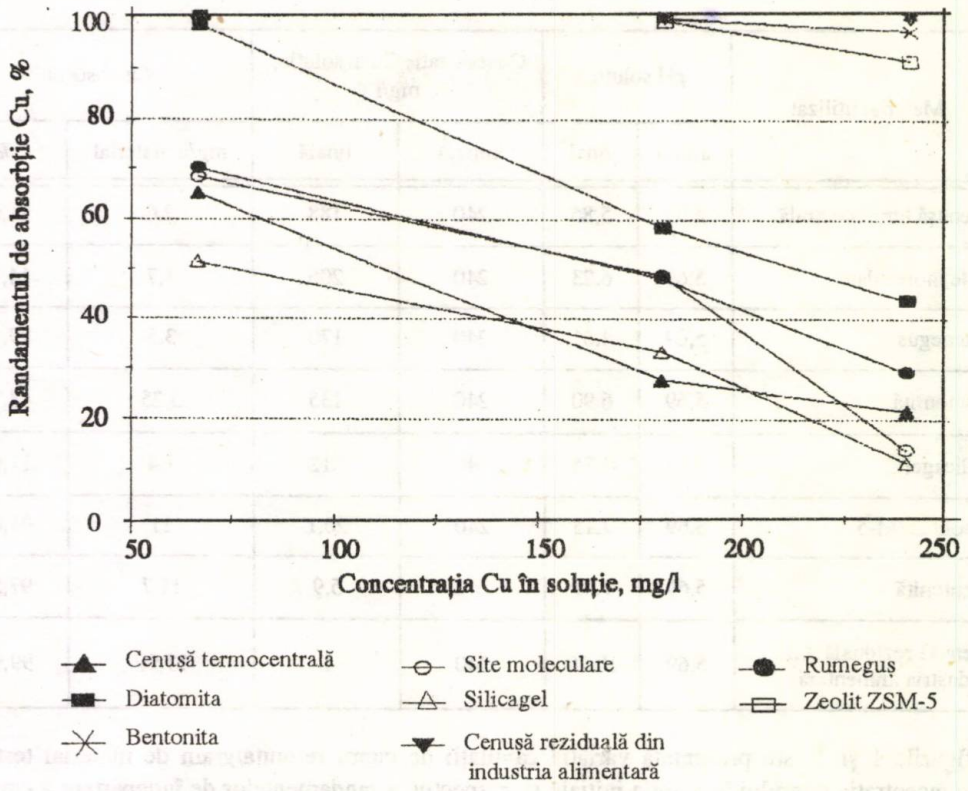


Fig. 2. Influența concentrației cuprului în soluția inițială asupra randamentului de absorbție

Concluzii

Lucrarea prezentă a avut ca scop identificarea unor noi materiale cu proprietăți absorbante și de schimb ionic capabile să rețină cuprul din soluții diluate și stabilirea influenței concentrației cuprului din soluția inițială asupra capacităților de absorbție și randamentelor de absorbție.

În acest scop au fost testate opt materiale, în soluții de clorură cuprică cu conținut de 66, 180 și 240 mg Cu/l.

Încercările de laborator au evidențiat proprietățile absorbante ale materialelor testate față de ionul cupric și comportarea remarcabilă a bentonitei, zeolitului ZSM-5 și cenușii reziduale din industria alimentară, care reține cuprul în așa fel încât, în soluția tratată, conținutul de cupru se înscrie în cerințele normelor europene în vigoare pentru efluenții industriali care pot fi deversați, fără a polua.

Bibliografie

1. ONICIU, L. și GRUNWALD, E., Galvanotehnica, Ed.Științifică și Enciclopedică, București, 1980, p. 373
2. ZAMZOW, M.J. și MURPHY, J.E., Sep.Sci. and Technol., **27**, nr. 14, 1992, p. 1969
3. * * *, Miner.Mat.Environ. (Pap.Int.Conf.), 1992, p. 420
4. * * *, Water Treat., nr. 2, 1991, p. 245
5. * * *, J.Polym.Appl.Sci., **31**, 1986, p. 75

Intrat în redacție: 15.X.1996

SIMION DRĂGAN

Studiul cinetic al procesului de desulfurare a gazelor cu oxid de calciu

C.Z.: 66.094.57

The paper presents experimental data on the temperature and solid granulation influence upon the process of gas desulphurization with time. The paper demonstrates the limiting character of the mass transfer through the product crust, in the desulphurization process. The process mathematical model was worked out and checked based on the experimetal data. The good agreement of the model with the experimental data confirmed the validity of the model obtained. The effective coefficients of SO_2 diffusion through the reaction products crust were determined.

Problemele privind protecția mediului sunt astăzi de o importanță deosebită, având în vedere cantitățile mari de noxe (SO_2, SO_3, HF, HCl) evacuate în atmosferă. Un caz particular, dar deosebit de important, îl constituie emanațiile de SO_2, atât datorită cantităților mari evacuate (milioane de tone), cât și a impactului acestuia cu mediul [4]. O cale pentru a reduce aceste emisii este separarea combinată a prafului și gazelor acide prin filtrare.

Se acordă un mare interes metodelor de îndepărtare a SO_2 prezent în gazele de ardere ale centralelor electrice, prin folosirea diferitelor tipuri de adsorbanți [1, 4].

Dintre adsorbanții care s-au dovedit a fi eficienți, în mod deosebit s-a remarcat calcarul, care atunci când este injectat în camera de ardere, suferă o calcinare și se sulfatează parțial sub efectul SO_2 prezent în gaze. Din acest motiv reacția de sulfatare a calcarului a fost și este mult studiată, atât din punct de vedere teoretic cît și experimental.

Cercetările efectuate au fost direcționate spre descoperirea influenței unor parametri ca: porozitatea inițială a particulelor solide, dimensiunile geometrice ale acestora, temperatura de reacție, temperatura de calcinare, concentrația SO_2 în amestecul gazos, precum și timpul de contact asupra vitezei de reacție.

Sorbția SO_2 pe calcar ($CaCO_3$) sau $Ca(OH)_2$ presupune două etape consecutive de reacție:

I. Calcinarea $CaCO_3$ sau ($Ca(OH)_2$:

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2 \qquad \Delta H_{298} = 178{,}9 \text{ kJ/mol} \qquad (1)$$

$$Ca(OH)_2 \longrightarrow CaO + H_2O \qquad \Delta H_{298} = 109{,}5 \text{ kJ/mol} \qquad (2)$$

II. Sulfatarea CaO:

$$CaO + SO_2 + 1/2O_2 \longrightarrow CaSO_4 \qquad \Delta H_{298} = 501{,}5 \text{ kJ/mol} \qquad (3)$$

$$CaO + SO_2 \longrightarrow CaSO_3 \qquad \Delta H_{298} = 240{,}4 \text{ kJ/mol} \qquad (4)$$

S-a arătat că, totuși, la temperaturi mai mari de 600°C formarea sulfitului de calciu este neglijabilă [2].

Multe lucrări experimentale și teoretice au fost efectuate pentru a putea descrie mecanismul reacției de sulfatare a CaO. În mediu oxidant, procesul global poate fi descris de ecuația (3).

Este general acceptat că sulfitul de calciu se formează ca intermediar și este rapid oxidat la sulfat, în prezența unui exces de O_2, astfel că formarea sulfatului de calciu poate fi considerată reacție fundamentală. S-au presupus și alte mecanisme, care implică formarea SO_3 în fază gazoasă și reacția lui directă cu CaO [2,3].

Într-o publicație recentă [3], s-a arătat că, de fapt, reacția de sulfatare poate să decurgă după ambele aceste mecanisme. Multe cercetări au avut ca scop studiul influenței porozității particulelor de solide

Ing. SIMION DRĂGAN, Universitatea "Babeș-Bolyai" Cluj-Napoca. Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică

asupra vitezei globale a procesului de sulfatare. Aceasta este influențată de factori cum sunt: condițiile de calcinare a calcarului, conținutul în oxizi de aluminiu și siliciu al acestuia, a căror prezență legată și de temperatura de calcinare, determină reactivitatea varului. Pe lângă aceasta apar modificări fizice ale crustei de produși de reacție ca urmare a reacției de sulfatare. Efectul reacției chimice asupra porozității este determinat de diferențele mari care există între volumele molare ale reactantului solid CaO (16,9 cm^3/mol) și produsul de reacție $CaSO_4$ (52,2 cm^3/mol). Dacă se admite că dimensiunea particulelor reactant este constantă, creșterea de volum a solidului produce o scădere a porozității particulei.

Partea experimentală

Partea experimentală a lucrării își propune să determine influența unora din factorii enumerați asupra vitezei procesului de purificare de SO_2 a gazelor, utilizând oxid de calciu. În acest scop s-au utilizat particule de CaO provenit din var industrial de puritate 96,8%, cu dimensiuni corespunzând la trei clase granulometrice: 0-56μm; 100-200 μm și 200-360 μm, expuse la temperaturi cuprinse între 293-423°K într-un curent de gaz cu concentrații diferite în SO_2.

Evoluția în timp a procesului a fost urmărită gravimetric, utilizând o termobalanță prezentată în schema instalației experimentale din figura 1.

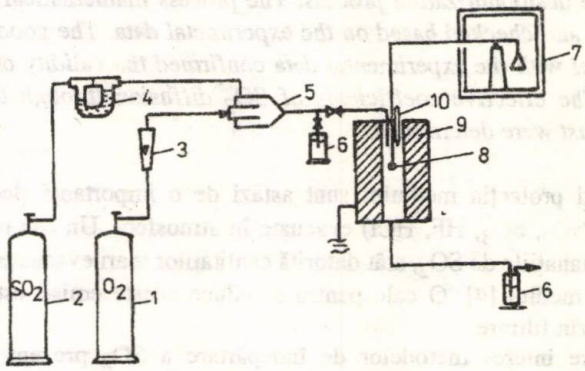


Fig. 1. Schema instalației experimentale:
1 - butelie cu O_2; *2* - butelie cu SO_2; *3* - rotametru; *4* - reometru; *5* - cameră de amestec; *6* - vase barbotoare; *7* - termobalanță; *8* - taler cu probă; *9* - cuptor electric; *10* - termometru

S-a lucrat la debite ale gazului la care viteza acestuia a fost mai mare de 0,5 m/s, cu scopul de a elimina rezistența la transferul de masă al SO_2 prin faza gazoasă [2].

Rezultate și discuții

Procesul global de sulfatare a varului este alcătuit din următoarele procese elementare de transfer și transformare de masă:

a) transferul SO_2 și O_2 prin volumul de gaz spre suprafața exterioară a particulei solide de var;
b) difuzia prin stratul de produși de reacție;
c) difuzia SO_2 și O_2 în porii particulei;
d) adsorbția-reacția chimică (3)- formarea și creșterea de germeni de fază nouă.

În cadrul lucrării se urmărește stabilirea procesului elementar (din cele enumerate), care determină viteza procesului global. În acest scop s-au efectuat determinări experimentale prin intermediul cărora s-a studiat influența temperaturii și a dimensiunii granulelor de solid. Evoluția în timp a procesului a fost urmărită prin intermediul gradului de transformare.

Influența temperaturii asupra vitezei globale a procesului este prezentată în figura 2.

Se poate observa că gradul de transformare a CaO în $CaSO_4$ crește semnificativ cu creșterea temperaturii. De asemenea, se constată o viteză mare a procesului în prima perioadă, până la apariția crustei de produs de reacție, mai ales la valori ale temperaturii peste 100°C.

Datele experimentale obținute au fost prelucrate în scopul determinării constantelor de viteză ale procesului. Pentru aceasta s-a utilizat metoda secțiunilor orizontale η=ct, considerând că cinetica reacției (3) este de ordin I în funcție de concentrația SO_2 și de ordin 0 față de CaO [3]. S-a considerat variația constantei de viteză K cu temperatura K=f (T) după o ecuație de tip Arhenius și s-a reprezentat grafic ln K=f (1/T) (fig. 3).

Din pantele dreptelor obținute s-au determinat valorile energiei de activare E_a, constatându-se că pe intervalul η=(0,5-4) % acestea sunt cuprinse între E_a = (2480-4464) cal/mol. Valorile mici ale energiei de

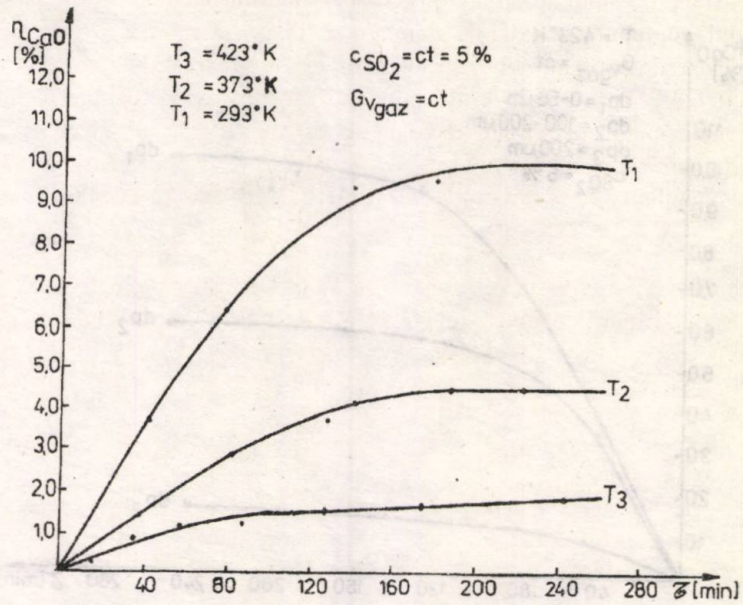


Fig. 2. Evoluția η_{CaO}-τ la diferite temperaturi

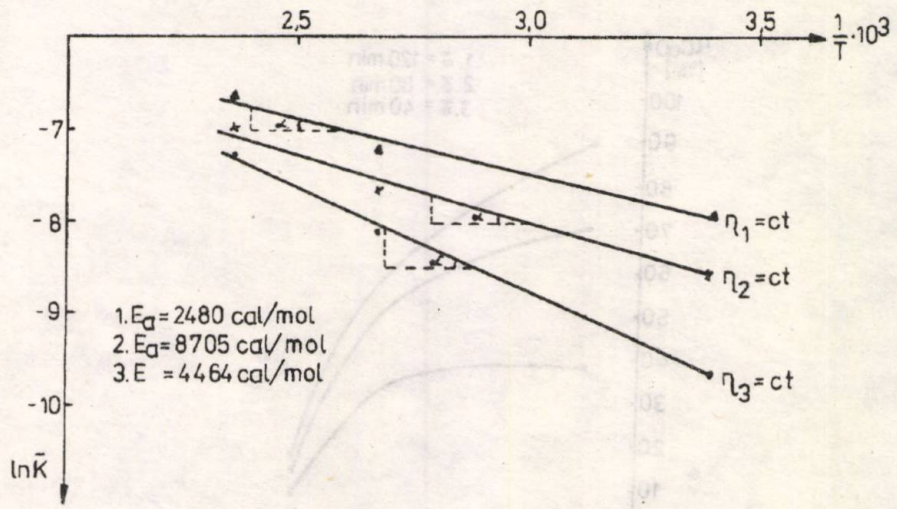


Fig. 3. Dependența ln *K*-1/*T*

activare (E_a < 10^4 cal/mol) indică faptul că fenomenele de transfer de masă sunt determinante în desfășurarea procesului global [5, 6].

Din figura 3 se constată dispunerea coliniară a punctelor, ceea ce duce la concluzia că procesul se desfășoară pe întreg domeniul după un singur mecanism de transfer de masă.

Natura puțin poroasă a crustei de produși de reacție care se formează, duce la ipoteza că procesul elementar de transfer de masă prin crustă ar putea fi limitativ. Pentru a pune în evidență influența transferului de masă prin crustă s-au efectuat determinări experimentale în care s-a urmărit influența diametrului particulelor de solid.

Rezultatele experimentale sunt prezentate în figura 4.

De asemenea, s-a determinat influența mărimii granulelor asupra gradului de transformare la diferiți timpi ai desfășurării procesului.

Rezultatele sunt prezentate în figura 5.

Din figură se constată că la granulații d_p < 100 μm influența acestora asupra gradului de transformare este deosebit de mare, iar la dimensiuni ale granulelor d_p > 200 μm gradul de transformare variază nesemnificativ.

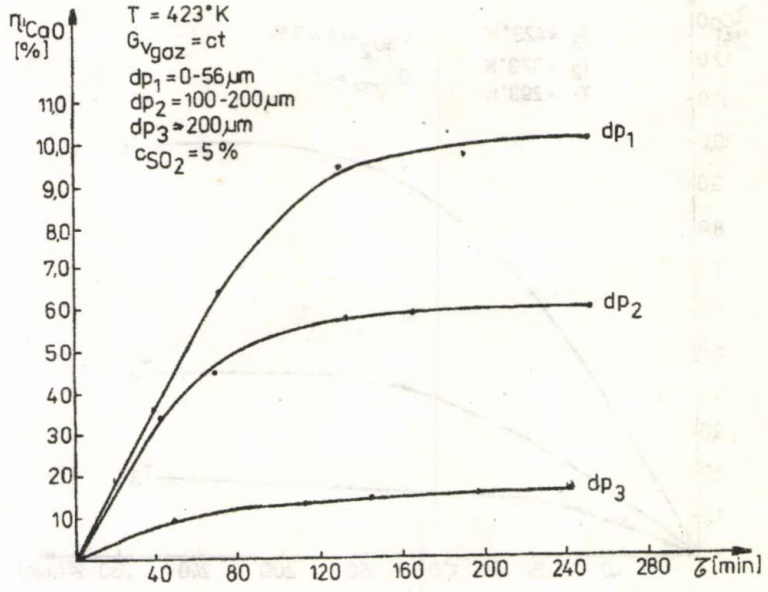


Fig. 4. Dependența η_{CaO}-τ la diferite granulații ale solidului

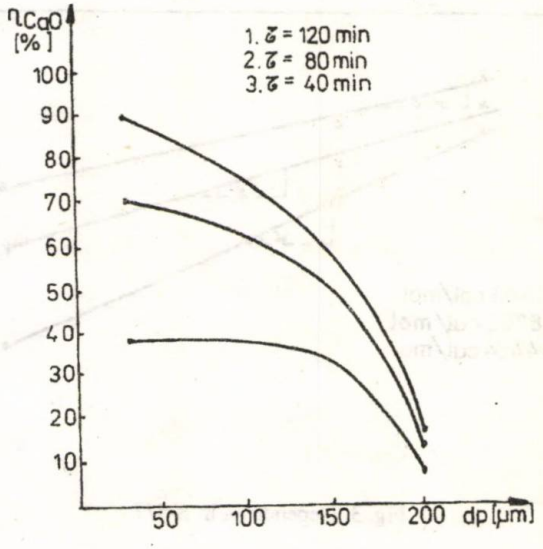


Fig. 5. Dependența η_{CaO}-d_p

Energiile de activare mici, coroborate cu datele din figura 5, duc la concluzia că dintre procesele elementare enumerate, cele de transfer prin crustă sunt determinante şi ecuația cinetică care stă la baza descrierii matematice a procesului de sulfatare, este redată de legea lui Fick:

$$\frac{dn_{SO_2}}{S \cdot d\tau} = -D_{ef_{SO_2}} \cdot \frac{dc_{SO_2}}{dr} \tag{5}$$

Suprafața, către care are loc difuzia, este suprafața miezului nereacționat:

$$S = 4\pi r^2 \tag{6}$$

iar debitul de SO_2 ce difuzează către această suprafață, este:

$$\frac{-dn_{SO_2}}{d\tau} = -4\pi r^2 \cdot D_{ef_{SO_2}} \cdot \frac{dc_{SO_2}}{dr} \tag{7}$$

Prin integrarea ecuației (7) în două etape se obține:

$$\frac{-dn_{SO_2}}{d\tau}\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R}\right) = 4\pi D_{ef_{SO_2}} \cdot c_{SO_2} \tag{8}$$

Ecuația (8) redă situația la un moment oarecare la nivelul granulei, exprimând variația în timp a numărului de moli de SO_2 transferați prin crusta de produși de reacție. S-a efectuat integrarea ecuației (8) în raport cu timpul și celelalte variabile incluse (n_{SO2}, r), făcându-se apel la modelul granulei:

$$dn_{SO_2} = \frac{\rho_{[\,]_s} \cdot \bar{X}_{CaO}}{M_{CaO}} \cdot 4\pi r^2 dr \tag{9}$$

sau:

$$dn_{SO_2} = \rho^* \cdot 4\pi r^2 dr \tag{10}$$

Utilizând ecuația (10), ecuația (8) poate fi scrisă sub forma:

$$-\rho^* \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R}\right) \cdot r^2 \frac{dr}{d\tau} = D_{ef_{SO_2}} \cdot c_{SO_2} \tag{11}$$

sau în funcție de gradul de transformare:

$$\left[\frac{1}{(1-\eta_{CaO})^{1/3}} - 1\right] \frac{d\eta_{CaO}}{d\tau} = 3\frac{D_{ef_{SO_2}}}{\rho^* \cdot R^2} \cdot c_{SO_2} \tag{12}$$

Prin integrarea în condițiile în care se consideră c_{SO2}, = ct, se obține relația:

$$\tau = \frac{1}{6} \frac{\rho^* \cdot R^2}{D_{ef_{SO_2}} \cdot c_{SO_2}} \left[1 - 3\left(\frac{r}{R}\right)^2 + 2\left(\frac{r}{R}\right)^3\right] \tag{13}$$

sau utilizând gradul de transformare a CaO:

$$\tau = \frac{1}{6} \frac{\rho^* \cdot R^2}{D_{ef_{SO_2}} \cdot c_{SO_2}} \left[1 - 3(1-\eta_{CaO})^{2/3} + 2(1-\eta_{CaO})\right] \tag{14}$$

Verificarea modelului propus, transfer SO_2 prin crusta de produs de reacție, s-a făcut prelucrând datele experimentale prin metoda integrală în coordonatele τ-F (η) prezentate în figura 6.

Dispunerea liniară a punctelor experimentale denotă o bună verificare a modelului presupus. Din partea dreptelor prezentate în graficul din figura 6, s-a calculat valoarea coeficientului efectiv de difuzie D_{efSO2}.

$$tg\alpha = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{\rho^* \cdot R^2}{D_{ef_{SO_2}} \cdot c_{SO_2}} \tag{15}$$

Valorile coeficientului de difuzie obținute sunt de ordinul a 10^{-11} m^2/s și concordă cu valorile prezentate în literatură [2,3].

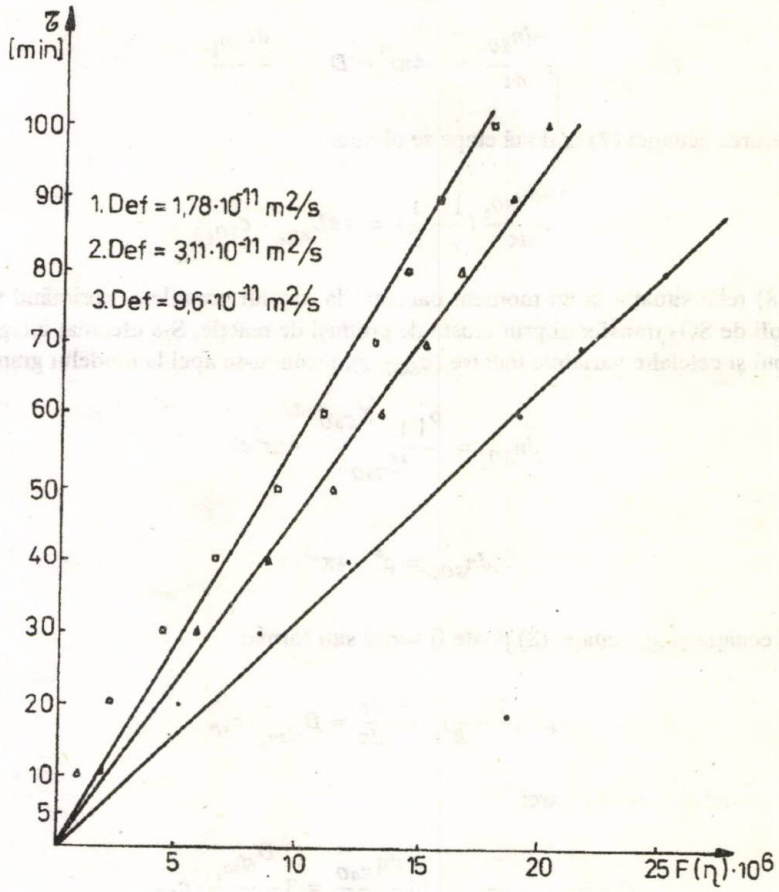


Fig. 6. Metoda integrală de verificare a modelului transfer SO_2 prin crustă

Concluzii

Studiul efectuat în condițiile prezentate duce la concluzia că transferul SO_2 prin crusta de produși de reacție este determinant în desfășurarea procesului global de sulfatare a CaO. Valorile relativ scăzute ale conversiei η_{CaO} obținute sunt explicabile datorită temperaturilor scăzute la care s-au efectuat determinările experimentale, (maxim 423 K) față de 1000-1200°K prezentate în literatura de specialitate, caz în care gradul de transformare η_{CaO} are valori de până la 20%.

Bibliografie

1. MENIG, H., Emissionsminderung und Recycling-Grundlagen und Technologien, Ecomedverlag, 1996
2. ALLAL, K.M., ABBESSI, M. și MANSOUR, A., Trans.Chem.E., **70**, part. B, 1992, p. 140
3. MURA, G., LALLAI, A. și OLLA, P., Chem.Eng.J., **1**, 1991
4. STRĂTULĂ, C., Purificarea gazelor, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1984
5. CALISTRU, C. și LEONTE, C., Tehnologia substanțelor anorganice, Ed.Didactică și Pedagogică, București, 1972
6. LEVENSPIEL, O., Tehnica reacțiilor în ingineria chimică, Ed. Tehnică, București, 1967
7. FROMMENT, G.F. și BISSCHOFF, K.B., Chemical Reactor Analysis and Design, N.Y., 1990
8. TUDORAN, I., Tratarea matematică a datelor experimentale, Ed.Academiei R.S.R., București, 1976

Intrat în redacție : 11.XI.1996

OLIVIU POPA
FLORIN BUNUŞ

Valorificarea uraniului din soluţie fosfonitrică

C.Z.: 661.634:546.791/.65

Uranium recovery from phosphoric acid is carried out in USA, Belgium and Taiwan based on ORNL two-cycle extraction stripping process. In Romania a one-cycle extraction stripping process was developed both for phosphoric and phosphonitric acid. In the last case a technology was established resulting in two products: a uranium concentrate (green cake) and a rare earth concentrate. Phosphonitric acid resulted in the process of nitric acid attack of phosphate rock is clarified and uranium and rare earth are extracted by a mixture of di-(2-ethylhexyl) phosphate and tri-n-butylphosphate (or tri-n-octylphosphide oxide) in kerosene. Rare earths and uranium are stripped and simultaneously precipitated in two stages, as fluorides. An intermediate scrubbing is required in view of eliminating nitric acid partially extracted.

Începând cu anii '70, cercetările efectuate în SUA de către ORNL [1-4] s-au finalizat prin construcţia mai multor uzine de recuperare a uraniului din acidul fosforic obţinut prin atac sulfuric după procedeul dihidrat, în procesul de fabricare a îngrăşămintelor. Acest procedeu s-a extins la scară industrială în Canada, Belgia şi Taiwan.

Cantităţile enorme de fosfaţi sedimentari (150 mil.t/an) cu un conţinut de uraniu de 0,008-0,015% U prelucraţi la scară mondială nu puteau fi neglijaţi într-o perioadă când preţul uraniului depăşea 100 $/kg U.

În ţara noastră s-au efectuat lucrări similare [5,6], ţinând seama de industria îngrăşămintelor fosfatice existentă, care prelucra aproape 3 mil.t/an fosfaţi. Uraniul, care însoţeşte această cantitate, depăşeşte 300 t/an U, o cantitate importantă care se pierde odată cu îngrăşămintele chimice împrăştiate pe terenurile agricole. Cantitatea de uraniu menţionată poate alimenta trei reactoare nucleare tip Candu (700 MW fiecare) de felul celor care se construiesc la Cernavodă.

În urma cercetărilor efectuate în ţară s-a pus la punct un procedeu original de valorificare a uraniului. Procedeul românesc se deosebeşte de cel american prin simplitate (un singur ciclu extracţie-stripare, faţă de două cicluri pentru cel american), prin valoarea deosebită a produsului de uraniu, cât şi prin faptul că mai recuperează şi pământuri rare (PR). Procedeul românesc studiat în laborator a fost [7] apoi aplicat la scară pilot. În urma rezultatelor obţinute s-a trecut la extinderea procedeului la scară industrială la trei dintre uzinele de îngrăşăminte, care prelucrează fosfaţii prin atac sulfuric (procedeu dihidrat). Astfel, s-au construit în ţară trei uzine care pot prelucra întreaga cantitate de acid fosforic produs în vederea recuperării uraniului şi PR (Valea Călugărească, Năvodari şi Bacău). Aceste trei uzine nu s-au pus în funcţiune deşi pot produce 100 t/an uraniu, suficient pentru a alimenta un reactor nuclear tip Candu de 700 MW [8]. Acest uraniu este produs la un cost mult mai scăzut decât cel realizat în ţară din minereuri clasice.

În ţara noastră, în afară de cele patru uzine care prelucrează fosfaţii prin atac sulfuric, mai există patru uzine care realizează acelaşi lucru prin atac nitric.

Ing. OLIVIU POPA şi ing. FLORIN BUNUŞ, Asociaţia Producătorilor de Îngrăşăminte Chimice, Nitrofosfor Bucureşti

Problema recuperării uraniului şi PR din soluţia fosfonitrică este deosebit de importantă, ţinând seama de dizolvarea completă a acestor elemente, spre deosebire de atacul sulfuric, unde 90% din uraniu şi 30% din PR sunt solubilizate. În acest caz, cantitatea de uraniu şi PR recuperate este mai mare.

În această lucrare s-a studiat recuperarea uraniului din soluţiile fosfonitrice, deoarece nicăieri în lume nu s-a pus această problemă. Lucrările de laborator s-au efectuat cu scopul de a stabili o tehnologie care să permită efectuarea recuperării uraniului din soluţia fosfonitrică.

Recuperarea uraniului din soluţiile fosfonitrice de la atacul nitric al rocii fosfatice la cele patru uzine existente poate duce la recuperarea a 120 t/an U. Lucrările efectuate au rămas la stadiul de laborator, dar s-a pus la punct o tehnologie de recuperare, care se poate aplica la scară pilot.

Procedeul aplicat în cazul soluţiilor fosfonitrice este similar în parte cu cel studiat la atacul sulfuric. Singurul procedeu eficace, ca şi în cazul acidului fosforic, se bazează pe extracţia cu solvenţi.

Lucrările de precipitare premergătoare, prin variaţia *p*H, nu au dat rezultate în cazul uraniului. Schimbătorii de ioni solizi sunt neeficace. Dintre extractanţii studiaţi numai esterii acizi organofosforici sunt eficace. Dintre esterii neutri doar TOPO (tri-*n*-octilfosfin oxidul) este eficace, dar preţul său de cost la timpul respectiv era ridicat.

Dintre esterii acizi singurul eficace şi stabil s-a dovedit a fi DEPA, adică di(2-etilhexil)fosfatul. Alţi esteri studiaţi, ca: acidul octilpirofosforic şi octil(nonil)fenilfosforic nu sunt eficace şi prezintă un grad avansat de instabilitate faţă de hidroliză, aşa cum s-a stabilit prin spectrofotocolorimetrie IR, titrare *p*H-metrică şi cromatografie.

Partea experimentală

Materia primă

Materia primă în procesul de recuperare a uraniului cu solvenţi organici este soluţia fosfonitrică rezultată la atacul nitric al rocii fosfatice. Prin atacul nitric întreaga cantitate de uraniu este solubilizată. Uraniul solubilizat în soluţia fosfonitrică se află întotdeauna la starea superioară de oxidare ca U(VI). În soluţia fosfonitrică se află şi urme de HNO_2, prezenţa U(VI) în aceste condiţii nu este posibilă deoarece Fe(II) este inexistent.

Fosfaţii utilizaţi în proces sunt calcinaţi, astfel încât componentele organice lipsesc complet în mediul fosfonitric.

În lucrările de laborator s-a folosit soluţia fosfonitrică rezultată din următorii fosfaţi, a căror analiză în U şi PR este prezentată în tabelul 1.

Analiza soluţiei fosfonitrice rezultată din reacţia de atac diferă în funcţie de modul de lucru al uzinei. În tabelul 2 este prezentată analiza unei soluţii fosfonitrice înainte şi după separarea $Ca(NO_3)_24H_2O$.

Tabelul 1

Fosfat	P_2O_5, %	U, mg/kg	PR_2O_3, %
Kola	38,2	2	0,93
Maroc	33,5	90-150	0,44
Iordania	33,3	60-120	0,44
Florida	31,2	100-140	0,50

Tabelul 2

Componenta	Înainte de separare, g/l	După separare, g/l
P_2O_5	135,00	233,00
Ca	168,00	67,50
Mg	1,40	2,40
Fe	3,70	6,40
PR_2O_3	2,60	3,90
U	0,06	0,10

Soluția fosfonitrică folosită la extracție a fost în prealabil răcită în vederea eliminării $Ca(NO_3)_2 4H_2O$. În cazul temperaturilor de răcire de 8-13°C raportul Ca/P a fost 0,7-1,0, dar la temperaturi mai coborâte (0-5°C) valoarea Ca/P a fost 0,4-0,5.

Procedeul de recuperare a uraniului prin extracție cu solvenți nu poate afecta soluția fosfonitrică deoarece scopul principal este fabricarea îngrășămintelor. Soluția fosfonitrică, așa cum rezultă după separarea azotatului de calciu, conține circa 4% suspensii solide rămase neatacate în procesul inițial (silicați). Prezența suspensiilor solide interferează în procesul extracției. Înainte de aplicarea extracției cu solvenți în vederea recuperării uraniului și PR, soluția fosfonitrică urmează a fi decantată. Acest proces rareori se poate realiza fără floculanți. În timpul cercetărilor s-au folosit diverși floculanți ionici și neionici, dar numai cei din clasa floculanților neionici de tip acril amidic (PAA) sunt eficace. Tipul de floculant folosit se prepară la Râșnov și este de tip poliacril amidic Polias 300.

Acest floculant este eficace în domeniul de temperatură scăzut amintit. În cercetările de laborator s-au efectuat studii cu diverse concentrații, modul de introducere, preparare etc. Inițial se prepară o soluție de floculant de 0,5% în apă (utilizabilă câteva zile), care apoi, înainte de utilizare, se diluează de circa trei ori. Concentrația optimă de floculant este de 40 mg/kg.

În figura 1 este redat modul de decantare în prezența floculantului la diverse temperaturi.

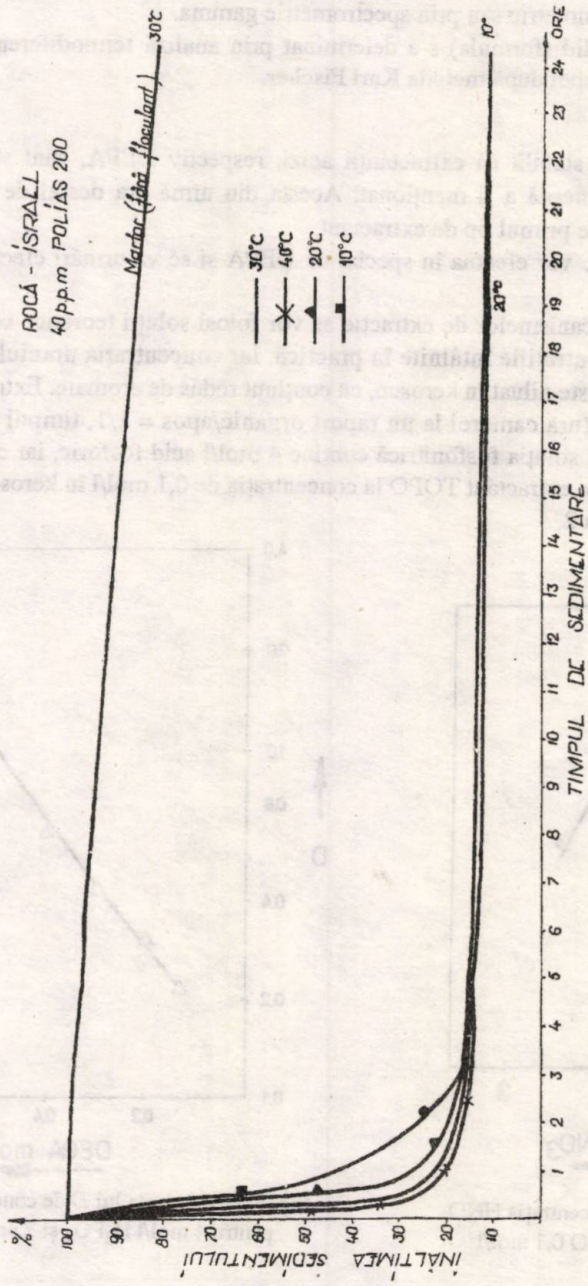


Fig. 1. Cinetica sedimentării impurităților din acidul fosforic obținut din roca de Israel.
Floculant 40 ppm Polias 200

Marele avantaj constă în faptul că floculantul este utilizabil la temperaturi scăzute, spre deosebire de alt floculant folosit (Medasol), eficace la temperaturi peste 30°C. Figura 1 poate uneori suferi modificări, în funcție de rocă, de calcinarea ei etc. Soluția fosfonitrică decantată după o filtrare de control poate fi utilizată la extracție.

Metoda de analiză

Analiza soluțiilor se face prin fluorescență X după radiația XL emisă de uraniu sau prin spectrometrie gamma cu detectori Ge-Li după cuanta gamma de 185 KeV a 235 U. Se fac măsurători cu vas Marinelli (4π) [8].

Analiza componentelor organice în extractant se face prin titrare potențiometrică, spectrofotocolorimetrie IR și cromatografie.

Urmele de extractant antrenat după extracție de soluția fosfonitrică se determină cu mare precizie prin cromatografie (câteva mg/kg).

Compoziția soluției de stripare este urmărită prin variația potențialului redox.

Analiza produselor solide pentru a determina urmele de impurități se face prin spectroscopie de emisie, spectrometrie de masă cu scânteie, activare cu neutroni și spectrometrie gamma etc. Uraniul în produsul final se determină volumetric sau prin spectrometrie gamma.

Structura produsului solid (formula) s-a determinat prin analiză termodiferențială și difracție de raze X, precum și prin titrarea apei după metoda Karl Fischer.

Extracția cu solvenți organici

Lucrările anterioare au stabilit că extractanții acizi, respectiv DEPA, sunt stabili și eficace, iar dintre cei neutri doar TOPO merită a fi menționat. Acesta din urmă era destul de costisitor la timpul respectiv și atunci s-a insistat pe primul tip de extractant.

Cercetările următoare se vor efectua în special cu DEPA și se va urmări efectul sinergetic dat de prezența TBP sau TOPO.

În vederea stabilirii mecanismelor de extracție se vor folosi soluții teoretice constituite numai din acid fosforic și nitric la concentrațiile întâlnite în practică, iar concentrația uraniului ca U(VI) este de 0,1 g/l U. Extractantul folosit este diluat în kerosen, cu conținut redus de aromate. Extracțiile se efectuează cu pâlnii obișnuite la temperatura camerei la un raport organic/apos = 1/1, timpul de echilibrare fiind stabilit la 2 min. În cazul când soluția fosfonitrică conține 4 mol/l acid fosforic, iar concentrația acidului azotic este variabilă, folosind ca extractant TOPO la concentrația de 0,1 mol/l în kerosen, curba eficacității la extracție este redată în figura 2.

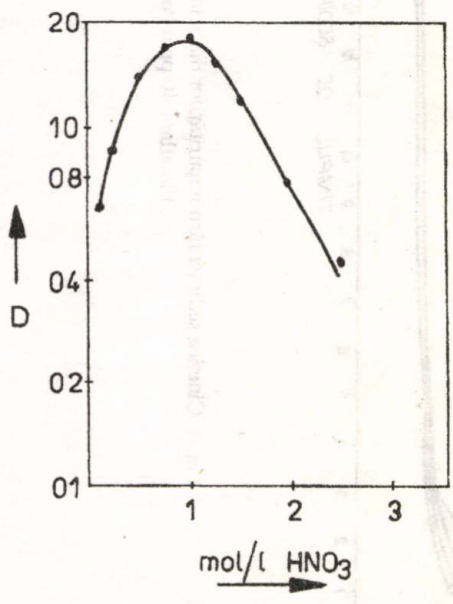


Fig. 2. Dependența lui D de concentrația HNO_3 pentru 4 mol/l H_3PO_4, TOPO 0,1 mol/l

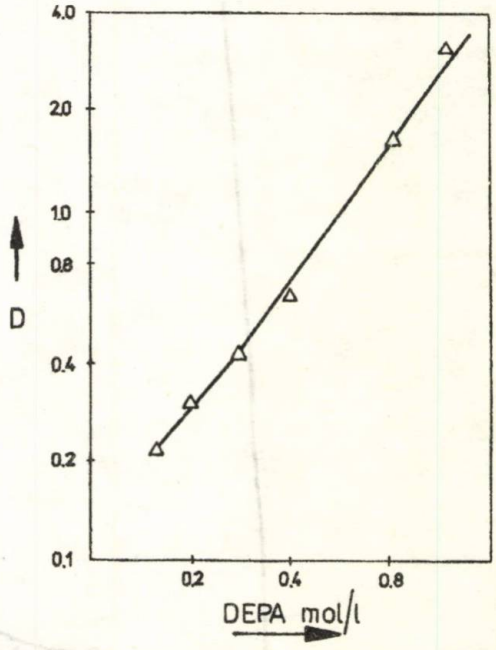


Fig. 3. Dependența lui D de concentrația DEPA pentru 4 mol/l H_3PO_4 și 2,4mol/l HNO_3

În ordonată este trecut coeficientul de distribuție D, definit:

$$D = \frac{\text{concentrația uraniului în faza organică}}{\text{concentrația uraniului în faza apoasă după atingerea echilibrului.}}$$

Curba din figura 2 este o reprezentare tipică de extracție prin solvatare după următorul mecanism:

$$UO_2(NO_3)_2 + 2\,.\,TOPO = UO_2(NO_3)_2\,2\,.\,TOPO$$

În cazul când se folosește ca extractant DEPA, funcția care arată dependența lui D de concentrația DEPA este dată în figura 3 pentru un mediu apos 4 mol/l H_3PO_4 și 2,4mol/l HNO_3.

Extracția crește odată cu concentrația DEPA, funcția respectivă fiind aproape o dreaptă cu panta 2 în coordonate log-log. Extracția are loc după ecuația:

$$UO_2^{++} + 2(HX)_2 = UO_2X_2(HX)_2 + 2H^+$$

cu $(HX)_2$ este notat DEPA (schimbător cationic) dimer în diluant nepolar.

Slaba abatere de la liniaritate este explicabilă prin extracția parțială a HNO_3 după reacția:

$$HNO_3 + (HX)_2 = HNO_3\,(HX)_2$$

Dacă extractantul folosit este un amestec sinergetic de 0,6 mol/l DEPA și TOPO variabil, eficacitatea la extracție crește mult, așa cum apare în figura 4.

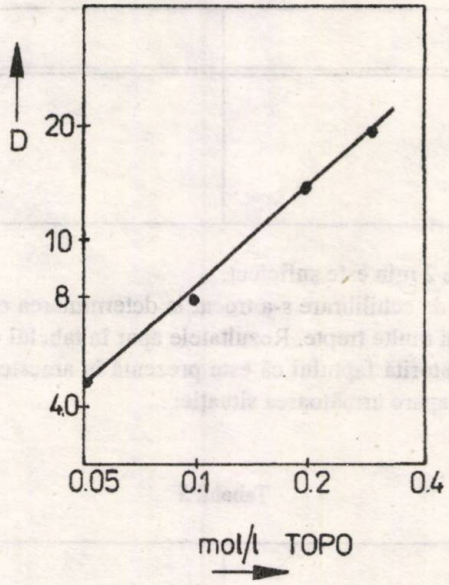


Fig. 4. Dependența lui D de concentrația TOPO la 0,6 mol/l DEPA
Faza apoasă 4 mol/l H_3PO_4 + 2,4 mol/l HNO_3

Soluția fosfonitrică este constituită din 4 mol/l H_3PO_4 și 2,4 mol/l HNO_3. Coeficientul de distribuție D indică o dependență liniară de concentrația TOPO, cu panta unu. În acest caz, extracția are loc astfel:

$$UO_2X_2\,(HX)_2 + TOPO = UO_2X_2(HX)_2TOPO$$

ținând seama că panta este unu. Se formează un aduct. În prezența TOPO extracția crește mult [5,6].

Folosirea TBP ca agent sinergetic are o eficacitate mai mică. Comparabil cu DEPA singur la o concentrație de 0,6 mol/l cu $D = 1,5$, prezența la aceeași concentrație a TBP adăugat la o concentrație de 0,2 mol/l duce la un $D = 3,5$.

Cu ajutorul datelor prezentate se poate trece la soluții fosfonitrice reale.

Soluțiile reale au în medie un conținut de 18-20 P_2O_5 și 15-30% HNO_3. Ținând seama și de prezența sărurilor în soluția fosfonitrică, densitatea acesteia este 1,5. După separarea azotatului de calciu și clarificarea soluției, sedimentul depus (cu floculant) reprezintă 4,5%. După extracție sedimentul se reintroduce în circuit, deoarece conține P și N.

Trecând de la soluțiile ideale la cele reale, concentrația apreciabilă a ionilor străini poate influența extracția. Astfel se constată că extractantul 0,6 mol/l DEPA + 0,2 mol/l TBP are un coeficient de distribuție mic $D = 1$. În acest caz concentrația DEPA trebuie mărită la 1 mol/l, TBP fiind același.

În vederea stabilirii timpului de echilibrare s-a supus extracției o soluție fosfonitrică (Kola + Florida), conținând 0,012 g/l uraniu în condițiile deja stabilite (o treaptă de extracție).

Rezultatele apar în tabelul 3.

Tabelul 3

Număr experiment	Timp, min	U, g/l
1	1	0,0120
2	2	0,0122
3	3	0,0124
4	10	0,0123

Tabelul 4

Specificație	U, g/l
acid inițial	0,0450
treapta 1	0,0123
treapta 2	0,0080
treapta 3	0,0020

Un timp de echilibrare de 2 min este suficient.

După stabilirea timpului de echilibrare s-a trecut la determinarea eficacității la extracție la 25°C și raport organic/apos = 1/1, în mai multe trepte. Rezultatele apar în tabelul 4. Conținutul inițial de uraniu în soluția fosfonitrică este redus datorită faptului că este prezentă în amestec și roca de Kola. În cazul unui acid obținut din rocă de Florida apare următoarea situație:

Tabelul 5

Specificație	U, g/l
acid inițial	0,115
treapta 1	0,042
treapta 2	0,017
treapta 3	0,010
treapta 5	0,006

În general coeficientul de distribuție se află între 2-2,5.

În cazul rocii de Maroc, pornind de la o soluție fosfonitrică inițială de 0,134 g/l U, după patru trepte epuizatul (rafinatul) are un conținut în uraniu de 0,010 g/l. Rezultate mai bune se pot obține cu amestecul sinergetic 0,6 mol/l DEPA + 0,1 mol/l TOPO când valoarea lui $D = 5$. În prezent costul TOPO este mai scăzut, așa că se va opta pentru ultimul tip de extractant. Primul tip pe bază de TBP va realiza o epuizare de peste 90% în patru trepte. O valoare mai mare a lui D va permite și mărirea raportului fază apoasă/fază organică, astfel încât solventul se va obține cu o concentrație mai mare în uraniul extras, respectiv se va vehicula o cantitate mai redusă de extractant cu pierderi mai mici. Optimizarea între numărul de trepte, D, concentrațiile în acidul inițial și rafinat se face prin intermediul diagramei McCabe Thiele. Linia de lucru include raportul între faza organică/cea apoasă.

Eliminarea acidului azotic extras

În afară de uraniu, care este extras în faza organică împreună cu unele impurități ca: Ca, Y, Yb, Ce etc., mai este extras parțial și acidul azotic. Deși în cantități mici, prezența lui în faza organică va deranja etapa următoare de stripare-precipitare a uraniului.

Așa cum s-a arătat, uraniul existent în faza apoasă ca U(VI) este extras de DEPA ca atare. Uraniul tetravalent este forma neextractibilă în DEPA. În concluzie, etapa de stripare-precipitare presupune spălarea cu un reactiv reducător. Prezența acidului azotic în faza organică va afecta profund reacția de precipitare a uraniului prin caracterul său oxidant. Agentul de stripare constă din o soluție fluorhidrică care conține Fe(II). Deoarece ionul F^- este puternic complexant, potențialul redox al sistemelor Fe(III)/Fe(II) și U(VI)/U(IV) este afectat profund, astfel că Fe(II) poate reduce U(VI). Existența $HNO_3(HNO_2)$ împiedică acest proces, oxidând Fe(II) la Fe(III).

În vederea distrugerii HNO_2 s-a folosit acidul sulfamic sau hidrazina. Este cunoscut faptul că HNO_2 catalizează reacția de oxidare a Fe(II). Cele mai bune rezultate s-au obținut însă cu uree.

Astfel, faza organică, după extracție și separarea de faza apoasă, este spălată cu o soluție de uree. Prin acest proces HNO_3 este eliminat (împreună cu HNO_2) din extractant și trece în faza apoasă ca azotat de uree (îngrășământ). Consumul de uree este în medie de 20 g/l extractant saturat în două trepte cu soluția fosfonitrică. Spălarea fazei organice s-a făcut cu soluții de uree de diverse concentrații între 20-500 g/l uree la raport organic/apos variabil. Soluția de uree se poate recircula (indiferent de concentrație) până se atinge 1 volum fază organică la 7 volume soluție de uree, în acest moment apărând faza a III-a, care nu se mai separă (emulsie). Dacă se lucrează la raport de spălare fază organică/fază apoasă 7/1, soluția de uree se poate folosi o singură dată. Pentru un raport 2/1 se poate folosi de circa trei ori. Timpul optim de spălare este de 5 min. În concluzie, soluția de uree nu va putea spăla mai mult de: un volum soluție, 7 volume extractant [8].

Striparea-precipitarea uraniului

După spălarea fazei organice cu soluție de uree urmează faza de precipitare a uraniului. Pe baza determinărilor anterioare la acidul fosforic s-a stabilit că cea mai bună soluție de precipitare este soluția fluorhidrică conținând Fe(II) : HF + Fe(II) sau $NH_4F + H_2SO_4$. Concentrația în F^- trebuie să fie 15%, iar în varianta sulfurică aciditatea liberă trebuie să fie 2-4 mol/l. Concentrația în Fe(II) în ambele variante trebuie să fie 5-7 g/l Fe(II).

În aceste condiții, UO_2^{++} în faza organică este redus la U(IV), care precipită imediat în prezența F^- ca UF_4 după reacția:

$$UO_2^{++} + 2Fe^{++} + 4HF = UF_4 + 2Fe^{+++} + 2H_2O = UF_4 2H_2O + 2Fe^{+++}$$

Precipitatul verde, denumit turta verde (green cake), este produsul rezultat în proces. În condițiile de lucru amintite, precipitarea uraniului în faza apoasă este completă. Atenție mare trebuie însă acordată potențialului redox, care crește treptat de la 120 mV până la peste 200 mV când soluția de precipitare nu mai este eficace. În concluzie, controlul Fe(II) trebuie făcut riguros.

Precipitatul verde de uraniu are un conținut variabil în U în funcție de roca inițială și modul de lucru, dar, în general, este cuprins între 30-60% U.

În tabelul 6 este prezentată analiza a două probe reprezentative.

Concentrația uraniului este apreciabilă dar, așa cum se observă, acesta este impurificat de o serie de PR, care sunt, de asemenea, extrase.

Tabelul 6

ANALIZA ELEMENTELOR ÎN %

U	Y	La	Ce	Nd	Sm	Gd	Tb	Dy	Er	Yb
60	5,4	0,6	4,5	0,14	0,1	0,15	0,14	0,20	0,4	1,0
30	6,8	0,4	3,5	0,40	0,7	1,40	0,60	0,50	1,2	3,2

Concluzii

Ca urmare a lucrărilor experimentale efectuate, s-a stabilit o metodă originală de a recupera uraniul din soluții fosfonitrice.

În literatura de specialitate nu există lucrări similare.

Produsul rezultat, turta verde, poate fi ușor transformat în hexafluorura de uraniu, deci valoarea produsului rezultat în procesul de recuperare este mai mare decât a unui diuranat.

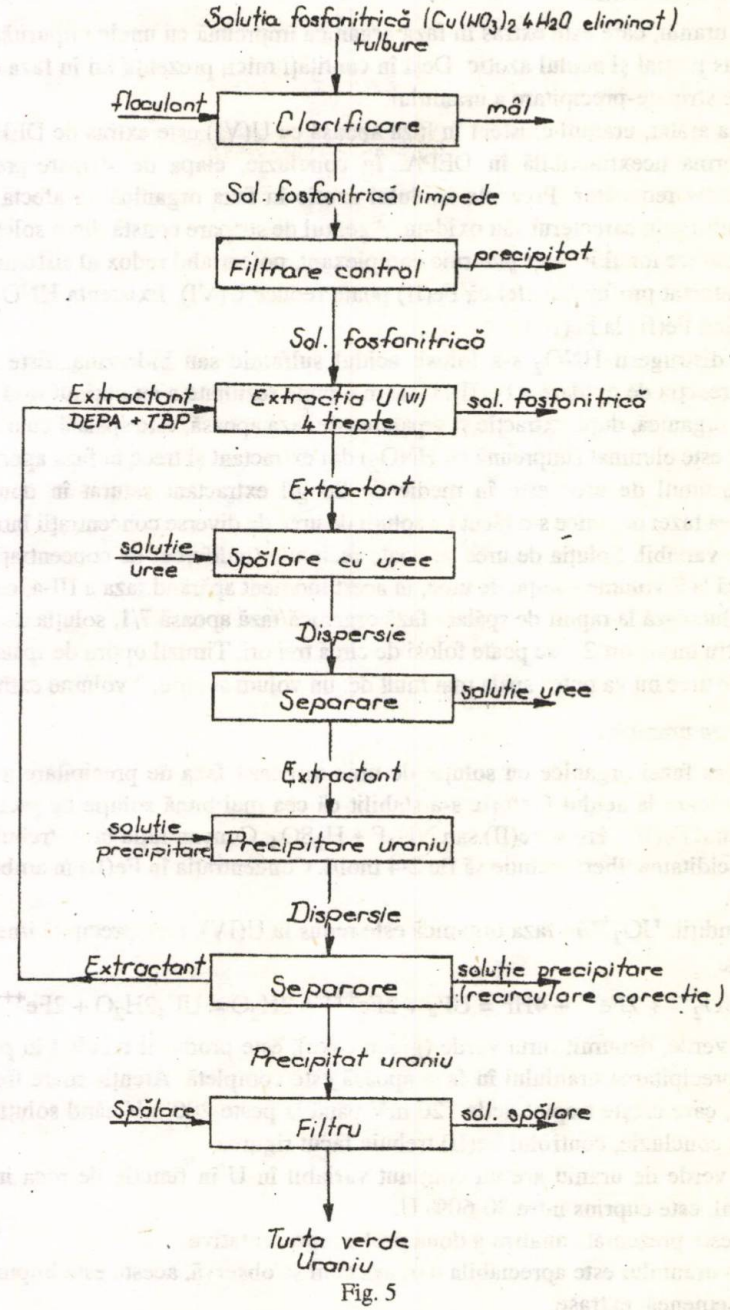


Fig. 5

Procedeul propus presupune o investiție pe jumătate din cea a procedeului american cu două cicluri, iar costurile de funcționare sunt, de asemenea, pe jumătate.

Schema tehnologică stabilită este redată în figura 5.

Uraniul este obținut la un cost mult sub cel realizat în țară din minereuri clasice. Cu toate acestea, cele trei uzine existente în țară (atac sulfuric) nu au fost puse în funcțiune.

Bibliografie

1. HURST, F.J., CROUSE, D.J. și BROWN, K.B., Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev., **11**, nr. 1, 1972, p. 122
2. HURST, F.J., ARNOLD, W.D. și RYON, A.D., Chem.Eng., **84**, 1977, p. 56
3. BROWN, C.M. și POSEY, F.A., J.Electrochem.Soc., 1981, p. 306
4. HURST, F.J., CROUSE, D.J. și BROWN, K.B., USAEC ORNL TM 2522-1969
5. BUNUȘ, F., Talanta, **24**, 1977, p. 117
6. BUNUȘ, F., DOMOCO, V. și DUMITRESCU, P., J.Inorg.Nuclear Chemistry, **40**, 1978, p. 117
7. MARTIN, F.S. și MILES, G.L., Chemical Processing of Nuclear Fuels, Butterworths, Londra, 1958
8. * * *, Brevet RO, 101620, 1990

Intrat în redacție : 14.XII.1993

MIHAI GLIGAN
ARISTOTEL RĂDOI
SIMION DRONCA
CRISTIAN BIDIAN
DANIELA RADU
DAMIAN AXENTE

Instalație experimentală pentru separarea izotopilor oxigenului prin distilarea oxidului de azot la temperaturi joase

C.Z.: 661.982

Experimental data for ^{18}O isotope separation by cryogenic distillation of NO on a pilot plant built in I.T.I.M. Cluj-Napoca are presented. Concentrations up to 2.49 % at. ^{18}O were obtained, and the height equivalent to a theoretical plate (HETP) was 80 mm.

Izotopul greu al oxigenului ^{18}O este utilizat sub formă de compuși marcați în diferite domenii, dintre care amintim: determinarea proprietăților agrochimice ale fosfatului de amoniu pentru solul cernoziomic folosind $(^{15}NH_4)_3\ P^{18}O_4\ 3H_2O$ [1]; obținerea de informații privind mișcarea apei în sol [2]; studii metabolice, în care s-a utilizat recent apa dublu marcată cu deuteriu și ^{18}O [3].

Una din metodele folosite în prezent pentru producerea izotopului ^{18}O este distilarea oxidului de azot la temperatura de 121 K.

În urma determinării diferențelor de tensiuni de vapori dintre speciile izotopice ale oxidului de azot, pentru izotopii ^{14}N, ^{15}N, ^{17}O și ^{18}O de către Clusius și colaboratorii [4,5], s-a pus pentru prima dată problema de a separa izotopii azotului și ai oxigenului prin distilarea oxidului de azot. În anul 1959, Clusius și Schleich [6] au prezentat o instalație de laborator pentru rectificarea oxidului de azot, cu care au obținut primele separări de ^{15}N prin această metodă.

Prima instalație cu care s-a obținut separarea izotopilor ^{15}N și ^{17}O, ^{18}O a fost pusă în funcțiune în anul 1960 [7], dispunând de o coloană de rectificare a NO de 2,65 m lungime și 12 mm diametru interior. Ulterior s-au construit instalații cu mai multe etaje de separare prin metoda rectificării oxidului de azot, obținându-se separarea practic totală a ^{15}N și ^{18}O [8,9].

Lucrarea de față prezintă datele obținute prin operarea unei instalații de separare a izotopului ^{18}O prin distilare criogenică a oxidului de azot. Utilizarea NO ca materie primă s-a stabilit în urma unui studiu comparativ [5], care arată că factorul elementar de separare la distilarea NO este 1,035 - 1,045 la temperaturi cuprinse între 120-100 K, mult mai mare decât factorul elementar de separare la distilarea CO, care este 1,009 la temperaturi sub 100 K. De asemenea, oxidul de azot este accesibil, având un preț scăzut.

Obținerea și purificarea oxidului de azot

Oxidul de azot pentru alimentarea instalației de separare a ^{18}O s-a obținut din gazul deșeu izotopic al instalației de separare a ^{15}N de la ITIM Cluj-Napoca [10]. Compoziția acestui gaz, determinată prin analiză gaz-cromatografică, este: NO=75,98%; N_2=1,3%; N_2O=1,45%; $NO_2(N_2O_4)$=19,8%; HNO_3=1,43%; H_2O=0,04% (umiditatea gazului s-a determinat prin măsurarea punctului de rouă).

Datorită vehiculării prin instalație a unor cantități mari de NO lichefiat la temperatura de 121 K, acesta trebuie să fie foarte pur. Prezența, chiar în cantități foarte mici, a unor impurități, care la temperatura de lucru sunt în stare solidă, duce la perturbarea circulației în coloană și chiar la înfundarea ei.

Pentru purificarea oxidului de azot necesar rectificării pe coloană s-a realizat instalația prezentată schematic în figura 1. În absorberul (*1*), cea mai mare parte a NO_2 din gazul provenit de la instalația de separare a ^{15}N este reținut în apă conform reacției: $3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO$.

Ing. MIHAI GLIGAN, ing. ARISTOTEL RĂDOI, chim. SIMION DRONCA, chim. CRISTIAN BIDIAN, ing. DANIELA RADU și dr. chim. DAMIAN AXENTE, Institutul de Tehnologie Izotopică și Moleculară, Cluj-Napoca

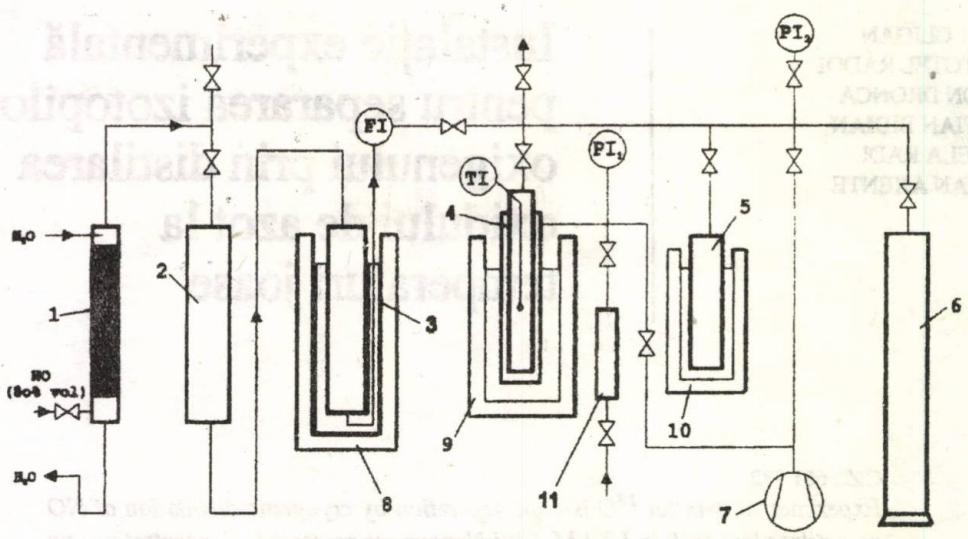


Fig. 1. Instalație pentru purificarea NO
1 - absorber, *2, 3* - adsorber cu sita moleculară; *4* - trapă pentru oxid de azot;
5 - trapă răcită cu azot lichid; *6* - butelie pentru NO pur; *7* - pompă de vid preliminar;
8, 9, 10 - vase Dewar, *11* - trapă cu sită moleculară;
FI - debitmetru; TI - termometru; PI - manovacuumetru; PI_2 - manometru

În adsorberul (*2*) cu sită moleculară 5Å se realizează uscarea NO și reținerea urmelor de NO_2. Apoi oxidul de azot este trecut prin adsorberul (*3*) cu sită moleculară 5Å, menținut la temperatura de 193 K, pentru reținerea avansată a apei și NO_2.

Oxidul de azot este condensat în trapa (*4*), la temperatura azotului lichid (77 K). Pentru eliminarea azotului necondensat, se videază trapa (*4*); operația de înghețare-vidare se poate repeta după o prealabilă dezghețare a NO. Trapa (*4*) se aduce la temperatura de 123K, când oxidul de azot trece în trapa (*5*) răcită cu azot lichid; protoxidul de azot (N_2O) conținut ca impuritate în NO rămâne solid în (*4*), având punctul de congelare 182 K.

Trapa (*4*) este prevăzută cu o manta vidată, care constituie o barieră termică, asigurând în trapă temperaturi mai mari decât temperatura azotului lichid.

În final oxidul de azot purificat este stocat la presiune în butelia (*6*) vidată în prealabil, prin încălzirea trapei (*5*) la temperatura camerei.

Prin aceste operații s-a obținut NO cu o puritate de 99,99%.

Pentru alimentarea continuă a unei instalații pentru producerea ^{18}O prin rectificarea NO este necesară purificarea avansată a NO prin distilare [8,9].

Instalația experimentală

Instalația experimentală pentru rectificarea oxidului de azot la temperatura de 121 K (prezentată schematic în figura 2) are următoarele componente principale: condensatorul de NO (*C*); coloana de distilare (*C1*); fierbătorul (*B*); sistemul de izolare termică (*M*).

Condensatorul (*C*) asigură refluxul la partea superioară a coloanei prin condensarea totală a oxidului de azot la 121 K. Există diferite posibilități de a menține o temperatură de 121 K, utilizând ca refrigerent azotul lichid, a cărui temperatură de fierbere este 77 K [8]. Condiția importantă este ca nici o parte a condensatorului să nu aibă o temperatură mai joasă de 111 K, temperatura de solidificare a NO.

Metoda aleasă pentru această instalație se bazează pe utilizarea unui fluid refrigerent intermediar care fierbe la temperatura dorită. Acesta trebuie să aibă temperatura punctului triplu sub cea a azotului lichid și temperatura critică peste temperatura din coloana de distilare. Un astfel de fluid este oxigenul, care, la 121 K, are o presiune de vapori de 10,78 bari. Condensatorul este confecționat din oțel inoxidabil, este în construcție monobloc, asamblarea elementelor sale componente fiind realizată prin sudură. El este constituit din rezervorul de azot lichid, condensatorul de O_2 și condensatorul de NO. Capacitatea rezervorului de N_2 lichid este de circa 9 l. Volumul condensatorului de O_2 și al celui de NO sunt de circa 5 l. Întregul ansamblu a fost calculat să reziste la presiunile de lucru, pentru temperaturi între 121 K și 77 K. Oxigenul lichid se distribuie într-un film subțire pe pereții condensatorului și, primind căldura de condensare a NO, fierbe sub presiune și apoi este condensat la temperatura azotului lichid.

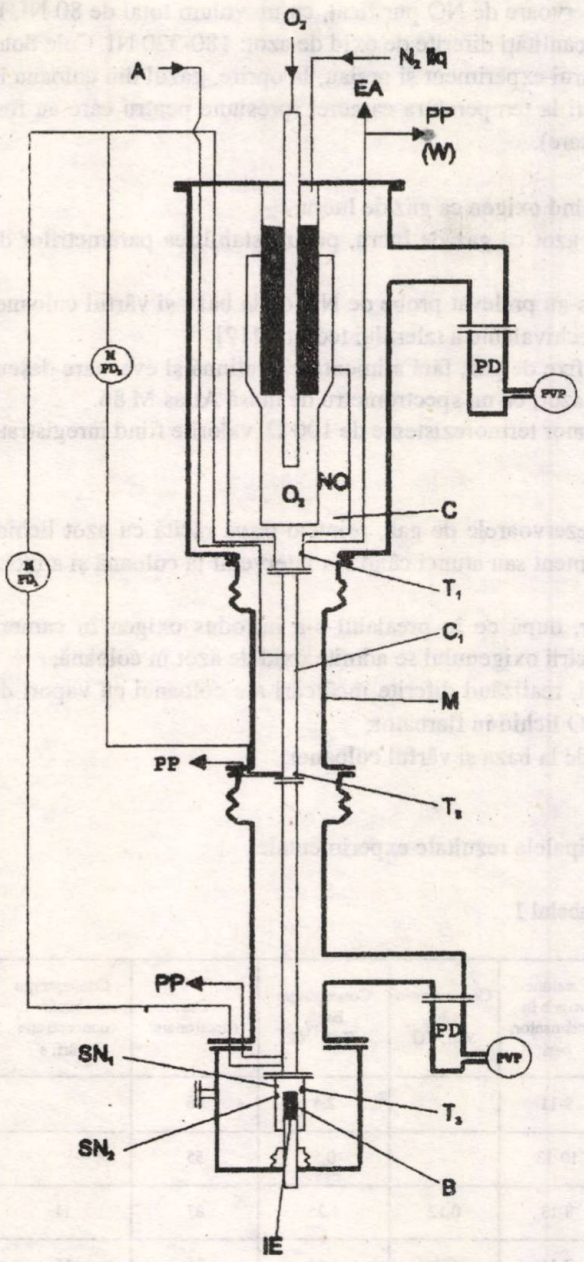


Fig. 2. Schema instalației de distilare
A - alimentare; *W* - evacuare deșeu; *EA* - evacuare avarie; *PVP* - pompă de vid preliminar; *PD* - pompă de difuzie; *C* - condensator; C_1 - coloană; T_1-T_3 - senzori temperatură; *M* - manta; *B* - fierbător; *IE* - încălzitor electric; SN_1,SN_2 - senzori nivel; *PP* - prelevare probă; MPD_1, MPD_2 - manometre presiune diferențială

Coloana (*C1*), construită din țeavă de oțel inoxidabil, are o lungime de 7,1 m - suficientă pentru a se obține date privind separarea izotopului ^{18}O - și diametrul interior de 16 mm. Coloana conține umplutură de tip Helipack 1,8 x 1,8 x 0,2 mm. NO lichid din condensator curge pe umplutura din coloană și ajunge în fierbătorul (*B*) , unde are loc evaporarea totală a lui, în felul acesta asigurându-se în coloană o circulație în contracurent, NO lichid - NO (vapori). Coloana este prevăzută cu racorduri pentru alimentare cu gaz, evacuare deșeu, măsurarea presiunii și a temperaturii și prelevare de probe pentru analiză chimică și izotopică în mai multe puncte de pe lungimea ei.

Fierbătorul (*B*) este construit sub forma unui cilindru din oțel inoxidabil, cu diametrul interior de 33 mm și volum total de 100 ml, în interiorul căruia se introduce elementul de încălzire electrică. Teaca încălzitorului, cu diametrul exterior de 22 mm și lungimea de 80 mm, este prevăzută cu aripioare pentru mărirea suprafeței de transfer termic. Fierbătorul este prevăzut cu doi senzori pentru măsurarea nivelului de NO lichid, iar puterea încălzitorului electric este variabilă (maxim 150 W). Schimbarea încălzitorului electric se poate face din exterior, fără a fi necesară oprirea instalației.

Izolația termică. Într-o instalație de separare a izotopilor, care lucrează la temperaturi joase, este necesar să se mențină condiții adiabatice pentru stabilirea debitelor.

Pentru a realiza o izolare termică eficientă, instalația este prevăzută cu o manta de vid (*M*) în interiorul căreia s-au introdus straturi reflectorizante multiple. În acest fel este puternic diminuat atât transferul termic convectiv, cât și cel radiant. Pe lungimea de 7,1 m a coloanei s-a reușit o uniformitate termică foarte bună, temperatura de la baza coloanei fiind cu maxim 0,8 K mai ridicată decât cea de la vârful coloanei. Deși straturile reflectorizante limitează nivelul de vid posibil de atins, suprafețele cu temperaturi joase ale instalației funcționează ca trape reci eficiente, astfel încât, în mod uzual, s-a obținut o presiune de 10^{-5} torr în mantaua vidată.

Instalația este conectată la două rezervoare de oxid de azot purificat și la o butelie cu oxigen, nereprezentate în figură, la manometrele de măsurare a presiunilor din coloană (MPD 1,2), la prelevatoarele de probe (PP) și la indicatoarele de temperatură și nivel.

Partea experimentală

Condensatorul cu O_2 este legat la o butelie de oxigen prin intermediul unui adsorber cu sită moleculară pentru reținerea apei. După o vidare prealabilă a traseului și a condensatorului de O_2, oxigenul poate fi introdus și traseul rămâne deschis, butelia de oxigen având rolul de vas pentru atenuarea oscilațiilor de presiune de tipul distilării.

Coloana de distilare este legată la două rezervoare de NO purificat, cu un volum total de 80 Nl, la presiunea de 5 bari. Experimentările s-au făcut cu cantități diferite de oxid de azot: 180-320 Nl. Cele două rezervoare asigură cantitatea de gaz necesară fiecărui experiment și preiau, la oprire, gazul din coloana în încălzire, astfel încât presiunea nu depășește 5 bari la temperatura camerei (presiune pentru care au fost calculate și realizate instalația și sistemele de etanșare).

Experimentele au constat din:

a) o simulare a funcționării instalației, folosind oxigen ca gaz de lucru;

b) funcționare de scurtă durată cu oxid de azot ca gaz de lucru, pentru stabilirea parametrilor de operare a instalației;

c) funcționare continuă de 2-4 zile în care s-au prelevat probe de NO de la baza și vârful coloanei pentru măsurarea separării izotopice și a înălțimii echivalente a talerului teoretic [12].

Toate experimentele s-au făcut cu cantități fixe de gaz, fără alimentare continuă și evacuare deșeu. Analizele izotopice s-au efectuat direct pe oxid de azot, cu un spectrometru de masă Atlas M 86.

Temperaturile au fost măsurate cu ajutorul unor termorezistențe de 100 Ω, valorile fiind înregistrate continuu.

Un experiment cuprinde următoarele faze:

a) se videază coloana și traseele până la rezervoarele de gaz, printr-o trapă răcită cu azot lichid. Această operație s-a făcut înainte de primul experiment sau atunci când s-a intervenit la coloană și a intrat aer în instalație;

b) se introduce azot lichid în condensator, după ce în prealabil s-a introdus oxigen în camera intermediară a condensatorului. După începerea răcirii oxigenului se admite oxid de azot în coloană;

c) se încălzește fierbătorul la diferite puteri, realizând diferite încărcări ale coloanei cu vapori de NO, după ce coloana s-a răcit complet și a ajuns NO lichid în fierbător;

d) în funcționare se extrag probe de vapori de la baza și vârful coloanei.

Rezultate și discuții

În tabelul 1 și figura 3 sunt prezentate principalele rezultate experimentale.

Tabelul 1

Nr. exp.	Cantitatea de NO, Nl	Timp de răcire coloană, h	Putere fierbător, w	Δp coloană, bari	Presiune la baza coloanei, bari	Presiune oxigen în condensator, bari	Concentrație vârf, %at. ^{18}O	Concentrație bază, %at. ^{18}O	Ore funcționare	Concentrația bază/ concentrația vârf, s
1	200	6	17-20	0,03-0,05	0,4-0,5	9-11	-	2,4	48	
2	200	7	14-18	0,05-0,1	0,5-0,8	10-13	-	0,5	55	
3	320	7	20-22	0,05-0,1	0,4-0,8	8-13	0,12	1,25	87	11
4	200	6	18-22	0,05-0,08	0,2-0,6	7-11	0,1	1,46	76	15
5	190	7	20-22	0,06-0,1	0,1-0,6	7-11	0,11	2,49	91	23

Experimentele au urmărit obținerea primelor date de separare pentru determinarea înălțimii echivalente a talerului teoretic. În acest scop instalația a fost operată pe durate de timp de până la 91 h. Condensatorul a fost încărcat cu 250-900 ml de oxigen în camera sa intermediară, fără a se observa modificări în funcționare. Fierbătorul a asigurat încărcarea dorită a coloanei, pentru puteri între 10-25 W. Încărcarea coloanei a fost de 6 moli NO/h (1,2 ml NO lichid/cm^2 min). S-a lucrat cu cantități diferite de oxid de azot introduse inițial în instalație, stabilindu-se în acest fel limitele cantității de gaz cu care poate fi operată instalația. O cantitate prea mare de NO provoacă umplerea paharului fierbătorului și a unei părți din coloană, ceea ce duce la înecare. O cantitate prea mică de gaz nu asigură lichidul necesar pentru udarea umpluturii pe întreaga lungime a coloanei. Prin încercări succesive s-a stabilit că holdup-ul dinamic [11] al coloanei, la o încărcare de 1,2 ml/cm^2 min este de 190-200 ml de NO lichid, fiind în bună concordanță cu datele din literatură [8, 9].

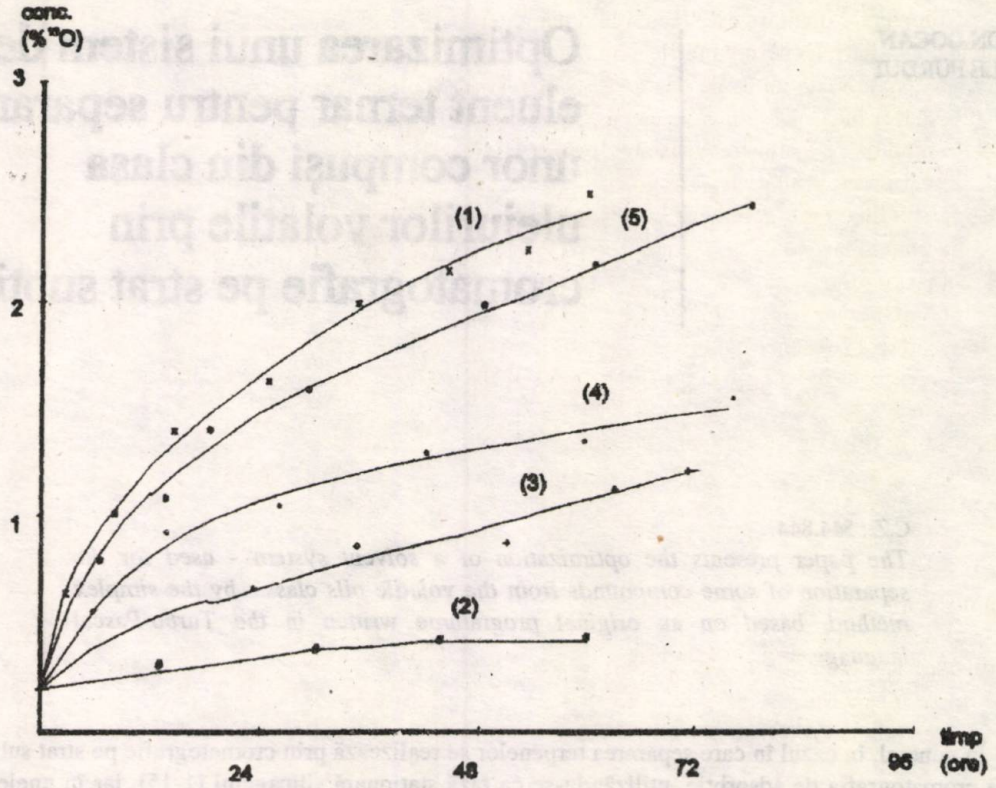


Fig. 3. Variația concentrației ^{18}O la baza coloanei, în timp

În figura 3 sunt prezentate datele experimentale privind variația în timp a concentrației izotopului ^{18}O % at. la baza coloanei de distilare a NO; punctele reprezintă valorile concentrațiilor măsurate. Datele au fost obținute la reflux total. Din alura curbelor se poate trage concluzia că timpul de echilibrare a coloanei de distilare este mai mare de 84 h luând în considerare cea mai bună separare (S) obținută în experimentul 5 și un factor de separare (α) egal cu 1,035. Cu relația $S = \alpha^N$, s-a calculat numărul minim al unităților de transfer, N=91.

Concluzii

Cu ajutorul instalației experimentale prezentată în această lucrare s-au obținut primele separări de ^{18}O prin distilare fracționată a NO la temperatura de 121 K.

Pe coloana de distilare cu diametrul interior ϕ16 mm cu umplutură din spirale triunghiulare tip Helipak 1,8 x 1,8 x 0,2 mm la o încărcare de 1,2 ml/cm^2 min s-a obținut o înălțime echivalentă a talerului teoretic [12] HETP (înălțimea echivalentă a unității de transfer) = 78 mm.

Bibliografie

1. CALANCEA, L., AXENTE, D., ABRUDEAN, M. și BÂLDEA, A., Anual meeting of ESNA, Ungaria, 1980
2. BARNES, C.J. și ALLISON, G.B., Hydrol J., **143**, 1988, p. 100
3. VINCENT, L. AVONA, MARK, A. LEWLEY și SPICER, H.G., International Symposium on Isotope Separation and Chemical Exchange Uranium Enrichment, Tokyo, Japonia, 1990, p. 89
4. CLUSIUS, K., SCHLEICH, K., Helv. Chim. Acta, **41**, 1958, p. 1342
5. CLASIUS, K., SCHLEICH, K. și VECCHI, M., Helv. Chim. Acta, **42**, 1959, p. 2654
6. CLASIUS, K., SCHLEICH, K., Helv. Chim. Acta, **42**, 1959, p. 232
7. CLASIUS, K., SCHLEICH, K., VECCHI, M., Helv. Chim.. Acta, **44**, 1961, p. 343
8. B. Mc. INTER, R.M., POTTER, I.E.C. Proc. Des. Dev., **4**, 1965, p. 35
9. ASATIANI, P., GARSIN, N., GVERTITELI, I.G., KUCEROV, R., KUSCENKO, N.I., LEVCENKO, M.N., MINENKO, V.I., NIKOLAEV, Y.V., OSIAȘVILI, E.P., PETRIAȘVILI, I.M., Isotopenpraxis, **3**, 1967, p. 29
10. AXENTE, D., Studii și cerc. chim., Academia Română, **19**, 1972, p. 395
11. COHEN, K., The Theory of Isotope Separation, McGraw-Hill Book Co., 1951, p. 25, 147
12. LONDON, H.,Separation of Isotopes, George Newnes Lt., 1961, p. 12, 384
13. GLIGAN, N., BIDIAN, C., RADU, D., RĂDOI, A., Raport, noiembrie 1995, Contr. I.T.I.M. 81b/1995

Intrat în redacție: 27.III.1996

SIMION GOCAN
VASILE FURDUI

Optimizarea unui sistem de eluent ternar pentru separarea unor compuşi din clasa uleiurilor volatile prin cromatografie pe strat subţire

C.Z.: 544.844

The paper presents the optimization of a solvent system - used for the separation of some compounds from the volatile oils class - by the simplex method, based on an original programme written in the Turbo-Pascal language.

În general, în cazul în care separarea terpenelor se realizează prin cromatografie pe strat subţire, se preferă cromatografia de adsorbţie, utilizându-se ca fază staţionară silicagelul [1-15], iar în unele cazuri silicagelul impregnat cu Ag^+ pentru mărirea selectivităţii [1,2,4,12,13]. Evident, ca fază mobilă se utilizează solvenţi de polarităţi diferite, în funcţie de natura amestecului de separat. Astfel, pentru separarea alcoolilor şi derivaţilor carbonilici monoterpenoidici s-a folosit benzen sau acetat de etil [1,2,6], acetat de etil-hexan [3] sau pentan-eter etilic (1:3) [5], pentru terpene olefinice s-au utilizat eter de petrol, eter de petrol-benzen (1:1 sau 4:1) sau benzen-acetat de etil (17:3) [4], iar pentru derivaţi ai terpenelor benzen-acetat de etil (9:1) [15]. În cazul separărilor de diterpene, frecvent se utilizează eluentul format din benzen-acetat de etil (9:1 sau 8:2) [7,8] sau eter etilic saturat cu amoniac [9]. Separarea alcoolilor triterpenoidici s-a realizat prin eluţie cu hexaneter etilic (3:2) [10, 11], cloroform-eter de petrol (9:1) [12] sau cloroform-eter etilic (50:1) [13]. Saponinele triterpenoidice au fost separate prin cromatografia de repartiţie cu faze normale, utilizând următoarele sisteme de developare [14]: acetat de etil-acid acetic anhidru-apă-butanol (4 sau 5:2:3:4), acetat de etil-metanol-acid acetic anhidru-apă (12:3:3:4), cloroform-metanol-apă-butanol (8:7:3:6 sau 2:2:1:2).

În prezenta lucrare s-a pus problema optimizării, asistată de calculator, a unui sistem ternar de solvenţi, în vederea separării unor compuşi din clasa terpenelor, prin cromatografie pe strat subţire.

Pentru realizarea scopului propus, s-a elaborat o aplicaţie în TURBO PASCAL. Algoritmul SIMPLEX, elaborat de Nelder şi Mead [16], dezvoltă o tehnică propusă de Spendley, Hext şi Himsworth [17]. Caracteristica principală a algoritmului constă în utilizarea unui set de (n+1) puncte exploratoare, ce pot fi considerate ca vârfuri ale unui hiperpoliedru (obiect (n+1) dimensional) pe suprafaţa de răspuns [18]. Astfel, pentru n=2 hiperpoliedrul este de fapt un triunghi, iar pentru n=3 un tetraedru ş.a.m.d. Este un algoritm deosebit, deoarece nu apelează în explorările locale pe cele n direcţii posibile, fapt ce are atât consecinţe pozitive, cât şi negative.

La fiecare iteraţie vârful corespunzător valorii celei mai nefavorabile a funcţiei obiectiv (cea mai mare pentru minimizare sau cea mai mică pentru maximizare) este înlocuit cu un punct corespunzător unei valori mai avantajoase a funcţiei obiectiv. Această înlocuire se face în urma proiectării punctului nefavorabil prin centrul de greutate (centroidul) celorlalte vârfuri ale hiperpoliedrului explorator. Cele (n+1) puncte iniţiale sunt astfel aşezate încât să formeze un hiperpoliedru regulat (un simplex).

Chim. SIMION GOCAN şi Chim. VASILE FURDUI, Universitatea "Babeş Bolyai" Cluj-Napoca, Facultatea de Chimie şi Inginerie Chimică

Algoritmul simplex prezentat anterior a fost folosit pentru scrierea unei aplicații în limbajul de programare TURBO PASCAL 6.0 [19]. Față de algoritmul prezentat, au fost incluse câteva condiții suplimentare, care permit căutarea optimului doar în intervalul 0-100 părți din fiecare component al eluentului. Deoarece în cromatografia pe strat subțire după alegerea fazei staționare cel mai mare interes îl prezintă optimizarea compoziției fazei mobile, programul a fost conceput în acest sens, reușind optimizarea unui eluent cu două până la zece componente. Numărul de developări necesar inițial este cu unu mai mult decât numărul componentelor eluentului. Programul poate fi rulat pe calculatoare IBM sau oricare din seria celor compatibile.

Cu modificări minime programul poate fi utilizat și în optimizarea altor parametri, făcându-l util în cromatografia de lichide de înaltă performanță.

Partea experimentală

În acest studiu au fost utilizați următorii componenți: geraniol (I), citronelol (II), α-terpineol (III), borneol (IV), linalool (V), cineol (VI), citral (VII), eugenol (VIII), carvona (IX), α-ionona (X), timol (XI), cis-anetol (XII). Aceștia provin de la firmele: Roth (IV, V, VIII, IX, XI, XII), Merck (II, III, VII, X), Serva (I), Fluka (VI). Cele douăsprezece soluții etalon au fost preparate în metanol, cu concentrația de 1 mg/mL. Apoi s-au aplicat 2 μL/spot din fiecare component.

Developările ascendente au fost efectuate în cameră cromatografică (Desaga), pe plăci gata preparate cu strat de silicagel 60 F_{254} (Merck), având dimensiunile de 10x20 cm. Presaturarea camerei a fost realizată pe durata de 30 min. Vizualizarea s-a făcut după uscarea plăcilor, prin pulverizarea unei soluții etanolice de vanilină în mediu de acid sulfuric și încălzire la 100°C pe o plită (Desaga).

Sistemul de eluție a fost ales având în vedere clasificarea solvenților în opt grupe, făcută de Snyder [20, 21]. Au fost aleși trei solvenți, care dau interacțiuni cât mai diferite: toluen (grupa VII), acetat de etil (grupa VIa), diclormetan (grupa V) - figura 1.

Rezultate și discuții

La baza alegerii primelor patru compoziții ale eluentului a stat raționamentul de a testa zona centrală și cele trei zone orientate spre vârfurile triunghiului de compoziție. Celelalte valori au fost deduse de programul realizat și sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1
COMPOZIȚIA SISTEMELOR DE ELUȚIE FOLOSITE

Eluent	Toluen, %	Acetat de etil, %	Diclormetan, %
1	33,33	33,33	33,33
2	80	10	10
3	10	80	10
4	10	10	80
5	50	0	50
6	85	0	15
7	90	10	0
8	87,5	12,5	0
9	84	9	7
10	78	9	13

Valorile experimentale hR_f obținute pentru compușii considerați și cele ale indicelui de performanță I_p [22], calculat pe baza relației (1), sunt prezentate în funcție de compoziția eluentului în tabelul 2. Evaluarea separării s-a făcut deci, pe baza indicelui de performanță; cu cât valoarea lui este mai mică, separarea este mai bună.

$$I_p = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} [(\Delta hR_f)_i - \overline{\Delta hR_f}]^2}{n(n+1)}} \quad (1)$$

unde n este numărul de spoturi și $\overline{\Delta hR_f} = 100 / n+1$ reprezintă mărimea ideală a celor $(n+1)$ intervale dintre cele n spoturi. Valorile experimentale $(\Delta hR_f)_i$ se obțin după aranjarea în ordine crescătoare a valorilor hR_f

Tabelul 2

VALORILE hR_f CORESPUNZĂTOARE SUBSTANȚELOR STUDIATE ȘI CELE I_p CALCULATE

Efluent	hR_f												I_p
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	
1	66	66	68	70	80	85	87	77	87	89	89	96	4,90
2	28	29	32	35	45	58	58	60	62	63	68	91	2,14
3	86	85	87	89	94	94	95	94	95	96	96	96	6,46
4	47	47	47	54	69	79	83	84	85	84	87	94	3,51
5	9	9	9	13	16	19	20	37	21	23	45	85	3,03
6	6	6	5	8	10	13	13	25	13	15	35	80	3,36
7	27	29	31	34	43	56	61	59	60	63	64	91	2,60
8	33	34	35	38	48	62	67	63	66	68	68	92	2,86
9	31	30	32	37	46	57	62	59	61	62	62	91	2,88
10	29	31	32	37	46	58	63	60	62	64	64	92	2,76

Între valorile hR_f ale fiecărui compus apar diferențe mari pentru primele încercări, dar începând de la cromatograma a șaptea diferențele sunt tot mai mici.

Simplexurile au evolut în modul următor (fig. 1):

I 1-2-3-4: a fost înlocuit vârful 3 cu 5.

II 1-2-4-5: a fost înlocuit vârful 1 cu 5.

III 2-4-5-5: a fost înlocuit vârful 4 cu 6.

IV 2-5-5-6: s-a redus hiperpoliedrul explorator spre valoarea cea mai bună.

V 2-7-8-8: a fost înlocuit un vârf 8 cu 9.

VI 2-7-8-9: s-a redus hiperpoliedrul explorator spre valoarea cea mai bună.

VII 2-11-11-12.

S-au notat cu I-VII pașii din evoluția simplexurilor.

Datorită dispunerii largi și simetrice a vârfurilor primului simplex, s-a obținut de două ori reflecția în același punct de frontieră a domeniului (s-a realizat reflecția cu $\alpha < 1$) și evoluția simplexurilor a continuat în trei vârfuri, doar unul având pondere dublă în calcule față de celelalte. S-a obținut prima reducere a hiperpoliedrului după pasul IV.

Deoarece diferențele între indicii I_p calculați au fost mari, nu s-au realizat cromatograme corespunzătoare compoziției centroidelor curente până în cazul simplexului VI, când compoziția găsită pentru centroid este toluen/acetat de etil/diclormetan 89:11:0. Dar, compoziția aproape coincide cu cea a punctului 7 și nu pot fi diferențe semnificative față de acesta, în ceea ce privește valoarea indicelui I_p. Ultimul simplex scris corespunde compozițiilor:

Nr.	toluen	acetat de etil	diclormetan
2	80	10	10
11	76	9	15
12	75	10	15

Fiind valori așa de apropiate, a fost efectuată o singură cromatogramă, corespunzătoare compoziției centroidului acestui simplex : 10. Se observă că schimbările în calitatea cromatogramei sunt neesențiale și, prin urmare, s-a decis sistarea încercărilor.

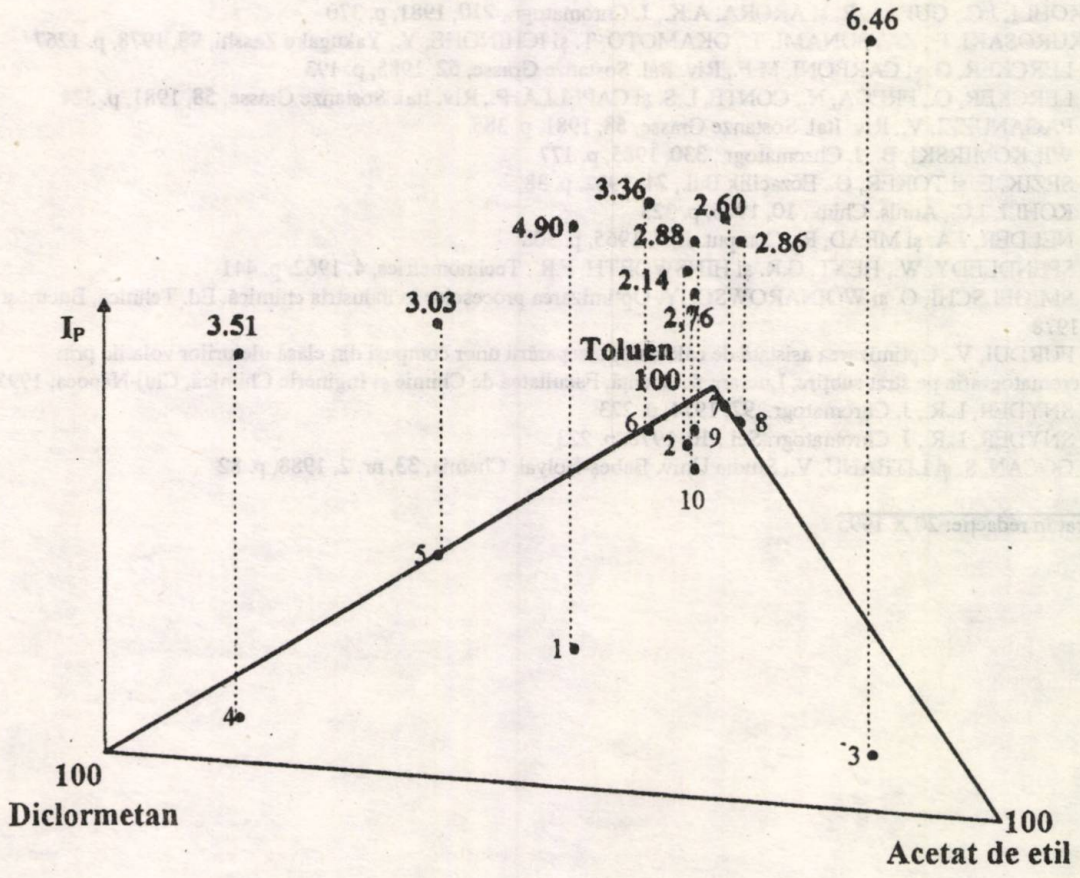


Fig. 1. Reprezentarea grafică a compoziției sistemelor de eluție și a indicilor de performanță I_p corespunzători

Întâmplător, compoziția (2), care a dat cel mai bun rezultat în privința separării (I_p = 2,14), a fost găsită chiar între primele developări și se poate observa cum simplexurile au evoluat apoi spre această zonă, reducându-se mult suprafața de căutare, hiperpoliedrul explorator.

Concluzii

Pentru rezolvarea problemei propuse, s-a procedat la alegerea a trei solvenți din trei grupe diferite din clasificarea făcută de Snyder [20,21]. În optimizare s-a încercat o variantă nouă a algoritmului simplex, transpusă în programul realizat, care permite evoluția pornind de la un hiperpoliedru explorator ce acoperă aproape toată suprafața posibilă a amestecurilor ternare (triunghiul lui Gibbs).

Din experimente s-a constatat că alegerea primelor patru puncte din triunghiul lui Gibbs (în cazul amestecurilor ternare) este bine să se facă astfel încât punctele să delimiteze o suprafață cât mai mare. Aceasta permite accesul rapid spre zona de optim, micșorându-se numărul de experimente necesar.

În cazul sistemului ternar toluen-acetat de etil-dicloretan, compoziția optimă găsită corespunde la 80:10:10 procente de volum.

Bibliografie

1. CARDEMIL, E., VICUNA, J.R., JABALQUINTO, A.M. și CORI, O., Analyt. Biochem., **59**, 1974, p. 636
2. COHLI, J.C. și BADAISHA, K.K., J. Chromatogr., **320**, 1985, p, 455
3. ANDERSON, L.A., DOGGETT, N.S. și ROSS, M.S.F., Planta Med., **32**, 1977, p. 125
4. PRASAD, R.A., GUPTA, A.S. și DEV, S., J. Chromatogr., **92**, 1974, p. 450
5. KOCH, V. și KUBECZKA, H., Fresenius Z. Anal. Chem., **318**, 1984, p. 243
6. WALASH, M.I. și HASSAN, S.M., J. Drug Res., **10**, 1978, p. 85
7. BADAISHA, K.K. și KOHLI, C., J. Chromatogr., **268**, 1983, p. 549
8. KOHLI, J.C., GUPTA, R. și ARORA, A.K., J. Chromatogr., **210**, 1981, p. 370
9. KUROSAKI, F., ZATSUNAMI, T., OKAMOTO, T. și ICHINOHE, Y., Yakugaku Zasshi, **98**, 1978, p. 1267
10. LERCKER, G. și CARBONI, M.F., Riv. Ital. Sostanze Grasse, **62**, 1985, p. 193
11. LERCKER, G., FREGA, N., CONTE, L.S. și CAPELLA, P., Riv. Ital. Sostanze Grasse, **58**, 1981, p. 324
12. PAGANUZZI, V., Riv. Ital. Sostanze Grasse, **58**, 1981, p. 385
13. WILKOMIRSKI, B., J. Chromatogr., **330**, 1985, p. 177
14. SEZIK, E. și TOKER, G., Eczacilik Bul., **24**, 1982, p. 38
15. KOHLI, J.C., Annls. Chim., **10**, 1975, p. 323
16. NELDER, J.A. și MEAD, R., Comput. J., **7**, 1965, p. 308
17. SPENDLEDY, W., HEXT, G.R. și HINSWORTH, F.R., Technometrics, **4**, 1962, p. 441
18. SMIGELSCHI, O. și WOINAROWSCHY, Optimizarea proceselor în industria chimică, Ed. Tehnică, București, 1978
19. FURDUI, V., Optimizarea asistată de calculator a separării unor compuși din clasa uleiurilor volatile prin cromatografie pe strat subțire, Lucrare de licență, Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică, Cluj-Napoca, 1995
20. SNYDER, L.R., J. Chromatogr., **92**, 1974, p. 223
21. SNYDER, L.R., J. Chromatogr. Sci., **16**, 1978, p. 223
22. GOCAN, S. și LITEANU, V., Studia Univ. Babeș-Bolyai, Chemia, **33**, nr. 2, 1988, p. 82

Intrat în redacție: 20 X 1995

MIHAI V. POPA
VICTORIA COJOCARU
VIRGINIA DĂSCĂLESCU

Coroziunea unor oţeluri inoxidabile în acid acetic

C.Z.: 620.193

This paper presents and discusses the results regarding the corrosion behaviour of some austenitic and ferrite stainless steels in a 10% acetic acid medium, at 25 and 90°C.
The relation between the passivation current density and the studied stainless steels chemical composition was also established.

Oţelurile inoxidabile sunt frecvent utilizate ca material de construcţie a aparaturii utilizate în procesul de obţinere şi prelucrare a acidului acetic.

Literatura de specialitate prezintă numeroase date experimentale privind comportarea acestui grup de aliaje în soluţii de acid acetic [1-3], date care au fost obţinute în condiţii de laborator şi industriale.

Se remarcă faptul că susceptibilitatea la coroziune în medii de acid acetic este atribuită mai degrabă impurităţilor, care apar frecvent în procesul de fabricaţie, decât compusului organic, indiferent de concentraţia şi temperatura acestuia [4,5].

De mult timp se cunoaşte faptul că oxigenul poate frâna coroziunea în acid acetic. S-a constatat că prin introducerea de aer în instalaţiile de prelucrare a acidului acetic, oţelurile austenitice trec în stare pasivă. Prezenţa apei are o influenţă favorabilă asupra comportării la coroziune a oţelurilor inoxidabile în acid acetic.

Oricare ar fi procesul de fabricare a acidului acetic (oxidarea acetaldehidei, oxidarea alcoolului etilic, fermentarea alcoolului sau distilarea lemnului), acestea pot conţine diferite impurităţi ca: urme de acid formic, acid butiric, esteri, aldehide, sulfaţi, sulfiţi, cloruri şi cantităţi mici de agenţi reducători care pot afecta în mod negativ rezistenţa la coroziune a oţelurilor inoxidabile folosite în instalaţia de fabricare a acidului acetic.

Un conţinut de Cr $\geq$ 17,5 şi urme de Mo $\geq$ 2,5 imprimă o bună rezistenţă la coroziune a oţelului în acid acetic.

În această lucrare sunt prezentate încercările de laborator pe şapte tipuri de oţeluri inoxidabile în acid acetic 10%.

Partea experimentală

Încercările efectuate în laborator s-au bazat pe folosirea a două metode experimentale de studiu al coroziunii:

1) metoda pierderilor în greutate;
2) metoda potenţiostatică.

Compoziţia oţelurilor inoxidabile folosite în testări este redată în tabelul 1.

Dr.chim. MIHAI V. POPA, chim. VICTORIA COJOCARU şi ing. VIRGINIA DĂSCĂLESCU,
Academia Română, Institutul de Chimie Fizică "I.G.Murgulescu" Bucureşti

Tabelul 1

TIPUL ŞI COMPOZIŢIA CHIMICĂ A OŢELURILOR

Tipul oţelului	Compoziţia chimică, %										
	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Mo	Ti	N_2	Cu
W1 4510	maxim 0,12	maxim 0,1	maxim 1,0	0,030	0,045	15,7-17,5	-	-	de 7 ori procent de Ca	-	-
W1 4521	0,02	maxim 0,1	maxim 1,0	0,030	maxim 0,045	17-19	-	1,8-2,3	10-20 $(C+N_2)T$	0,15 N_2	0,2
W1 4306	0,03	1,69	0,49	0,029	0,018	17,40	10	-	-	-	-
W1 4541	0,043	1,79	0,067	0,012	0,025	17,20	10,4	-	0,55	-	-
W1 4404	0,03	1,78	0,45	0,02	0,032	17,9	12,1	2,48	-	-	-
W1 4435	0,016	1,56	0,30	0,009	0,024	17,45	14,45	2,63	-	-	-
W1 4571	0,48	1,44	0,51	0,009	0,024	18,06	11,70	2,25	0,42	-	-

Metoda pierderilor în greutate

Din tablă cu grosimea de 2 mm din aceste materiale s-au confecţionat probe având dimensiunile 40x20x2 mm. Pregătirea lor înainte de introducerea în mediu corosiv a constat în şlefuirea pe hârtie metalografică, apoi degresare în benzen la fierbere timp de 5 min, spălare în acetonă şi apoi menţinerea lor timp de 24 h în exicator. Încercările s-au efectuat pe o durată de 500 h în condiţii statice, la temperaturile de 25°C şi 90°C. S-au folosit vase de sticlă de 500 ml, închise etanş, umplute în timpul încercării circa 80%. Pentru determinările de la 90°C vasele au fost prevăzute cu refrigerent pentru condensarea vaporilor. După perioada de imersie probele au fost spălate cu apă distilată, degresate în benzen şi spălate în acetonă. Pe baza cântăririlor efectuate, înainte şi după introducerea în mediul corosiv, s-au calculat vitezele de coroziune din valoarea medie a pierderii în greutate.

Metoda potenţiostatică

Determinările potenţiostatice s-au făcut cu ajutorul unui potenţiostat Tacussel, variaţia treptelor de potenţial fiind de 10 mV/min, folosindu-se ca electrod auxiliar platina şi ca electrod de referinţă electrodul saturat de calomel. Temperaturile la care s-au efectuat determinările au fost de 25°C şi 90°C.

Rezultate şi discuţii

Metoda pierderilor în greutate

Rezultatele cercetărilor efectuate în soluţii de acid acetic 10% la temperaturile de 25°C şi 90°C sunt prezentate în tabelul 2.

Din datele prezentate în tabelul 2 se observă că întreaga gamă de oţeluri inoxidabile testate prezintă o bună rezistenţă la coroziune în mediul de acid acetic 10%, atât la temperatura camerei, cât şi la 90°C. Pe scara rezistenţei la coroziune a metalelor şi aliajelor, valorile vitezelor de coroziune obţinute pentru aceste oţeluri inoxidabile le plasează în grupa metalelor foarte stabile.

Metoda potenţiostatică

Rezultatele obţinute cu ajutorul acestei metode sunt redate în tabelul 3 prin valorile potenţialelor staţionare (E_s) şi ale curenţilor de pasivare (i_p).

Tabelul 2

VITEZELE DE COROZIUNE PENTRU OȚELURILE TESTATE ÎN MEDIUL DE CH_3COOH 10%

Tipul de oțel	Temperatura, °C	
	25	90
	$V_{cor.}$, mm/an	$V_{cor.}$, mm/an
W1 4510	10^{-4}	$3,2 . 10^{-4}$
W1 4521	10^{-4}	$1 . 10^{-3}$
W1 4306	$4,6 . 10^{-4}$	$1,2 . 10^{-3}$
W1 4541	10^{-4}	$4,9 . 10^{-4}$
W1 4404	$6 . 10^{-4}$	$2 . 10^{-3}$
W1 4435	$5 . 10^{-4}$	$7 . 10^{-4}$
W1 4571	10^{-4}	$7,8 . 10^{-4}$

Metoda potențiostatică

Rezultatele obținute cu ajutorul acestei metode sunt redate în tabelul 3 prin valorile potențialelor staționare (E_s) și ale curenților de pasivare (i_p).

Tabelul 3

COMPORTAREA ELECTROCHIMICĂ A OȚELURILOR INOXIDABILE TESTATE ÎN CH_3COOH 10%

Tipul de oțel	E_s, *mV*		i_p, μA/cm^2	
	Temperatura, °C			
	25	*90*	*25*	*90*
W1 4306	- 100	- 150	0,80	1,30
W1 4541	- 100	- 160	0,83	1,35
W1 4435	- 100	- 120	0,85	1,35
W1 4404	- 20	- 50	1,04	2,18
W1 4571	- 30	- 80	1,30	2,00
W1 4510	- 120	- 150	1,90	4,30

Valorile E_s și i_p s-au obținut prin trasarea curbelor de polarizare, prezentate în figurile 1-6.

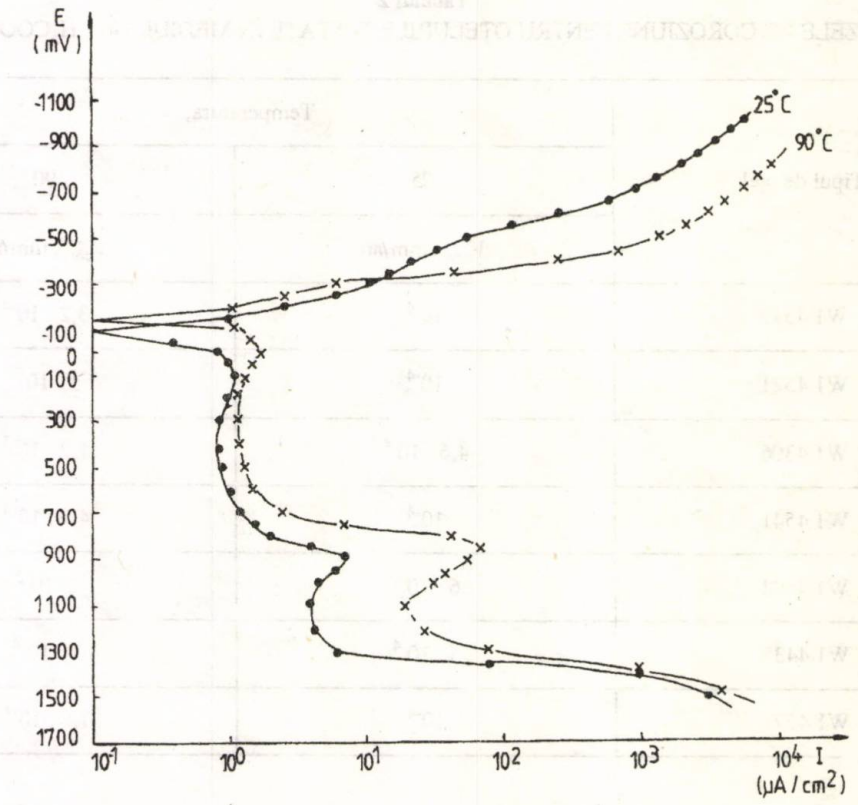


Fig.1. Curbele potențiostatice pentru oțelul inoxidabil W1 4306 în acid acetic 10% la 25°Cși 90°C

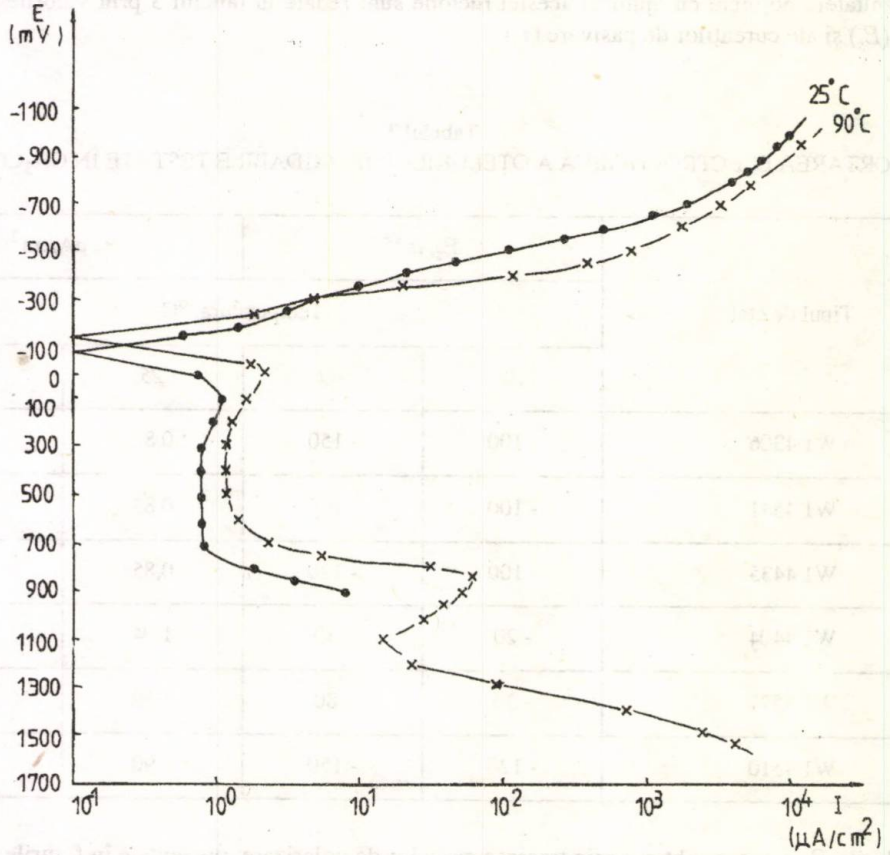


Fig.2. Curbele potențiostatice pentru oțelul inoxidabil W1 4435 în acid acetic 10% la 25°Cși 90°C

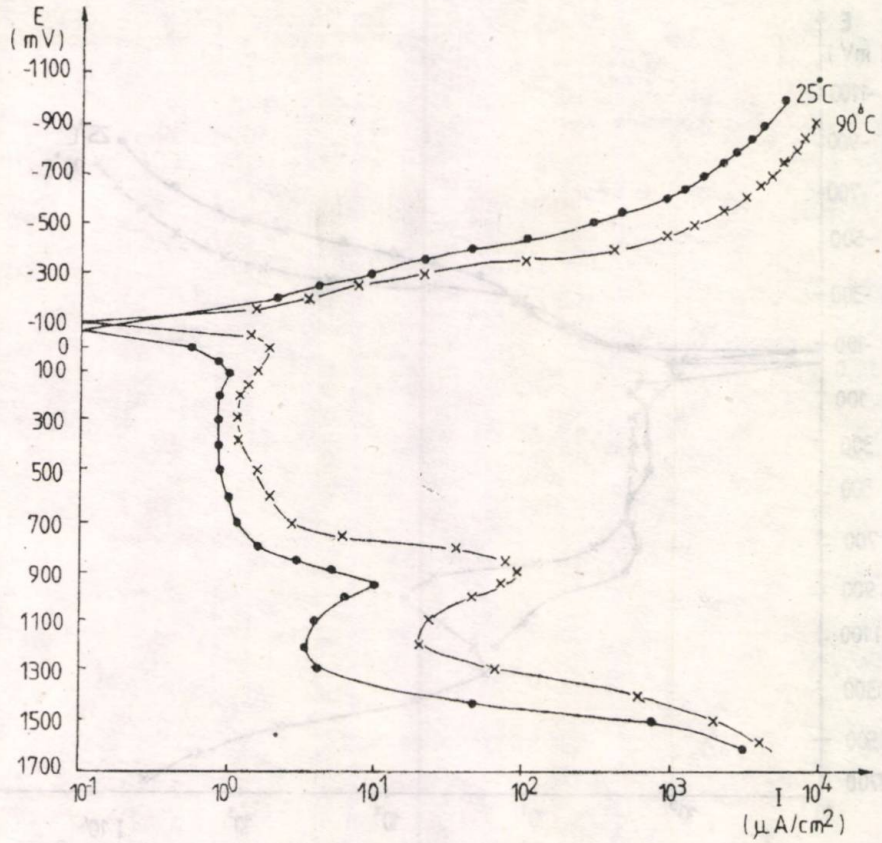


Fig.3. Curbele potențiostatice pentru oțelul inoxidabil W1 4435 în acid acetic 10% la 25°Cși 90°C

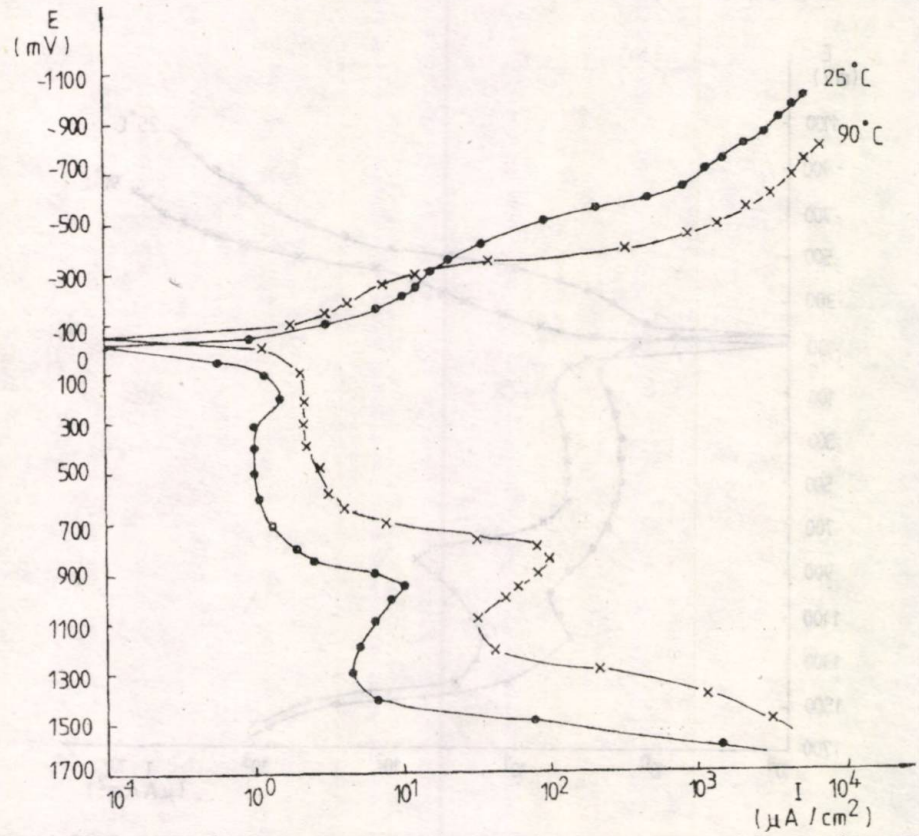


Fig.4. Curbele potențiostatice pentru oțelul inoxidabil W1 4404 în acid acetic 10% la 25°Cși 90°C

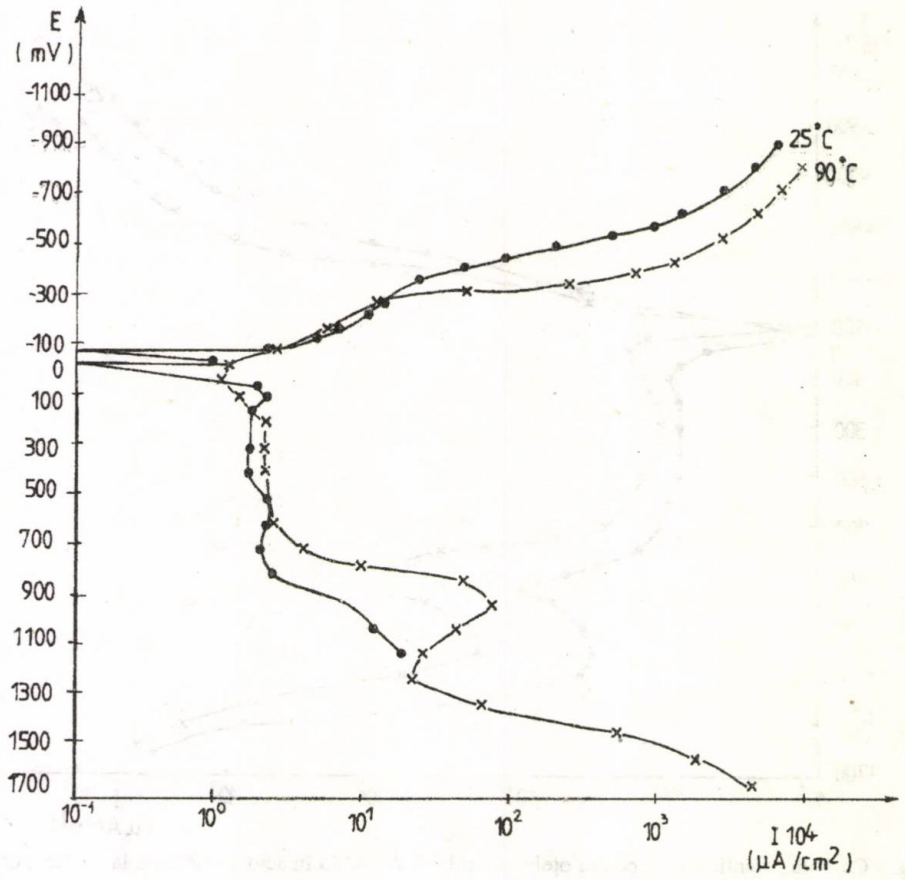


Fig.5. Curbele potențiostatice pentru oțelul inoxidabil W1 4571 în acid acetic 10% la 25°C și 90°C

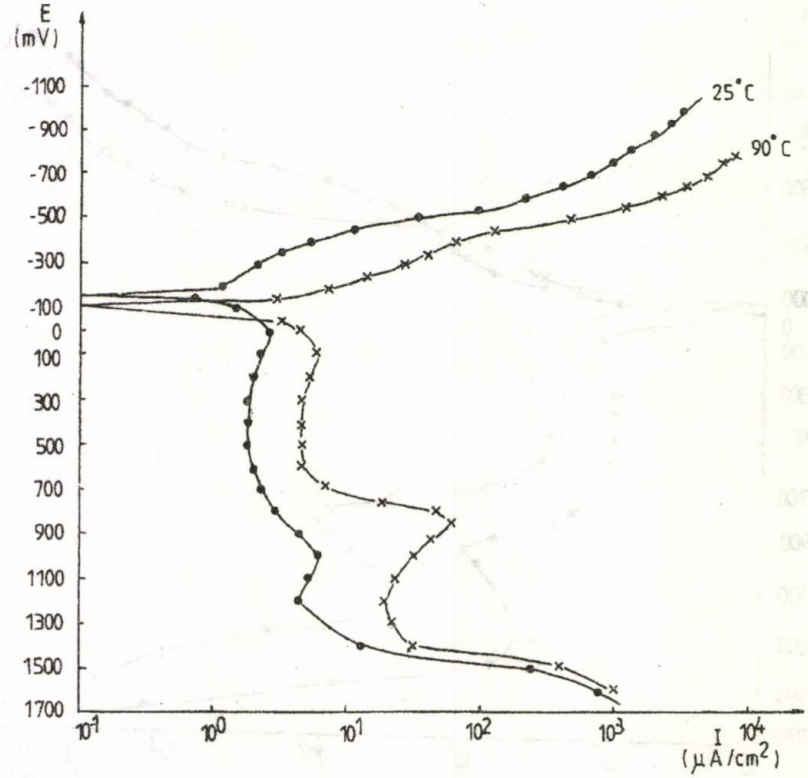


Fig.6. Curbele potențiostatice pentru oțelul inoxidabil W1 4510 în acid acetic 10% la 25°C și 90°C

Curba anodică de polarizare furnizează informații asupra vitezei de dizolvare anodică, a tranziției activ-pasiv și a mărimii densității curentului de pasivare.Totuși, această singură informație nu este suficientă spre a determina coroziunea activă a metalului. De aceea este necesară și trasarea curbei catodice de polarizare, deoarece efectul supratensiunii hidrogenului poate deveni factorul decisiv în determinarea vitezei de coroziune.

Din forma curbelor de polarizare prezentate în figurile 1-6 se observă că toate oțelurile studiate se pasivează aproape instantaneu în mediul de acid acetic 10% atât la temperatura de 25°C, cât și la 90°C. Domeniul potențialului de pasivare este de aproximativ 400-500 mV, scurtându-se cu 100-150 mV odată cu creșterea temperaturii. Densitățile de curent de pasivare (i_p) sunt mici pentru toate oțelurile studiate. Se observă că pentru oțelul feritic W1 4510, densitatea curentului de pasivare este dublă față de valorile acestei mărimi corespunzătoare oțelurilor austenitice. Comparând valorile densității curentului de pasivare (i_p) pentru oțelurile, care conțin Mo, se constată o scădere a acesteia odată cu creșterea procentului de molibden. De asemenea, din valorile potențialului staționar prezentate în tabelul 3 se poate observa o ușoară deplasare a acestuia spre valori mai negative odată cu creșterea temperaturii.

Concluzii

În baza rezultatelor obținute privind comportarea la coroziune a unor oțeluri inoxidabile austenitice și feritice în acid acetic 10% la temperaturile de 25°C și 90°C se pot trage următoarele concluzii:

- oțelurile studiate sunt rezistente, prezentând viteze de coroziune extrem de mici;
- nu s-au observat forme de coroziune locală (pitting);
- aceste oțeluri se pasivează în mediul de CH_3COOH 10% prezentând un domeniu al potențialului de pasivare de câteva sute de mV, precum și valori foarte mici ale densității curentului de pasivare.

Bibliografie

1. BEHRENS, D., Dechema-Werkstoff-Tabelle, Frankfurt/M,1981
2. HEITZ, E., Advances in Corrosion Science and Technology, FONTANA, M.C., STAEHLE, R.V., Plenum Press, New York - Londra, **4**, 1973, p.149
3. DUCHARDT, J., GROTSCH, G. și SCHUBERT, O., Werkstoffe und Korrosion, **42**, 1991, p.118
4. PAUL, G.T. și MORAN, J.J.,Corrosion Resistance of Metals and Alloys, Londra, 1963, p. 375
5. GREENE, N.D. și WILDE, B.E., Corrosion, **26**, 1970, p.533

Intrat în redacție: 17 XII 1996

CONSTANTIN DAN TACĂ

Turaţia necesară realizării suspensiilor în recipiente sferice pline, prevăzute cu şicane radiale

C.Z.: 66.023

This article established, based on some theoretical considerations, the calculation relations for the complete suspesion - and homogeneous suspension - revolution, in case of full, spherical recievers provided with radial baffles.

Recipientele de formă sferică cu dispozitive de amestecare prezintă o serie de avantaje incontestabile faţă de recipientele de formă cilindrică, indiferent de procesul ce are loc în aceste utilaje [1-4].

Pe de altă parte, deoarece fiecare operaţie are propriile sale legi de desfăşurare, pentru a putea face o legătură între forma recipientului şi performanţele unui reactor cu dispozitiv de amestecare, cercetările teoretice şi experimentale trebuie să surprindă aspectele caracteristice fiecărui caz în parte.

Astfel, în cadrul lucrării de faţă, analizându-se procesul de realizare a suspensiilor de particule solide, s-a dedus, pe baze teoretice, turaţia minimă a amestecătorului avându-se în vedere două obiective: suspendarea completă a particulelor solide şi realizarea unei suspensii omogene.

Pentru abordarea problemei s-au făcut următoarele ipoteze [5]: fracţia de particule solide din recipient este mică în comparaţie cu volumul lichidului; forma particulelor este sferică; particulele solide sunt complet umezite; între cele două faze nu există alunecare; toată energia furnizată de amestecător este folosită pentru menţinerea particulelor în suspensie; se neglijează frecarea dintre particule şi peretele recipientului.

Turaţia minimă necesară pentru suspendarea completă a particulelor solide

Prin suspendare completă se înţelege situaţia în care toate particulele solide se află în mişcare, impunându-se condiţia ca ele să nu rămână în contact cu fundul recipientului mai mult de o anumită perioadă, de exemplu o secundă [6].

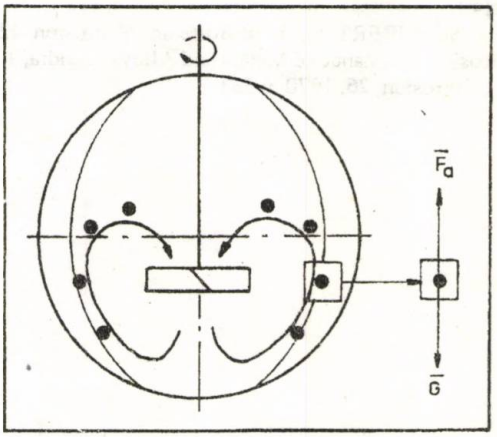


Fig. 1. Condiţia suspendării complete

Dr. ing. CONSTANTIN DAN TACĂ, Universitatea Politehnica Bucureşti. Facultatea de Inginerie Mecanică

Considerând o singură particulă solidă suspendată într-un lichid (fig. 1), condiția pentru evitarea sedimentării este exprimată prin echilibrul dintre forța de antrenare datorită componentei verticale a vitezei lichidului și forța descendentă de gravitație:

$$F_a = G \tag{1}$$

Această relație se poate scrie astfel [7-9]:

$$c_w \cdot \frac{1}{2} \cdot \rho_L \cdot \frac{\pi \cdot d_p^2}{4} \cdot v_a^2 = \frac{\pi \cdot d_p^3}{6} \cdot \Delta\rho \cdot g \tag{2}$$

Pentru ca particula să rămână suspendată este necesar ca viteza ascensională a fluidului să fie egală cu viteza de sedimentare a particulei solide:

$$v_a = w_s \tag{3}$$

În conformitate cu Richardson și Zaki [10], viteza de sedimentare pentru un grup de particule poate fi exprimată prin viteza de sedimentare a unei singure particule și concentrația volumică a fazei solide:

$$w_{ss} = w_s (1-\varphi_v)^{2,4} \text{ , pentru } Ar > 10^6 \tag{4}$$

Puterea specifică minimă pentru evitarea sedimentării particulelor solide a fost dedusă de Einenkel [11] prin comparație cu puterea specifică în strat fluidizat:

$$\varepsilon_{sed} = \varphi_v \cdot w_{ss} \cdot g \cdot (\Delta\rho/\rho_L)\,(w_{ss,t}/w_{ss}) \tag{5}$$

în care $w_{ss,t}$ este viteza de sedimentare a unui grup de particule în regim turbulent.

Cercetările experimentale efectuate de Werner [12] au arătat că în cel mai rău caz $w_{ss,t}/w_{ss} \cong 1$ și că de obicei $w_{ss,t}/w_{ss} < 1$.

Pe de altă parte, având în vedere ipoteza conform căreia toată energia furnizată de amestecător este folosită pentru menținerea particulelor în suspensie, se poate scrie:

$$\varepsilon_{sed} = \bar{\varepsilon} = \frac{N_p \cdot n^3 \cdot d^5}{\frac{\pi \cdot D^3}{6}} \tag{6}$$

Înlocuind relațiile (3) - (6) în relația (2) se obține:

$$c_w \cdot \frac{1}{2} \cdot \rho_L \cdot \frac{\pi \cdot d_p^2}{4} \left[\frac{6 \cdot N_p \cdot n^3 \cdot d^3}{\pi \cdot D^3 \cdot \varphi_v (1-\varphi_v)^{2,4} (\Delta\rho \cdot g/\rho_L)} \right] = \frac{\pi \cdot d_p^2}{6} \cdot \Delta\rho \cdot g \tag{7}$$

Coeficientul de rezistență hidrodinamică, c_w, care depinde de regimul mișcării mediului și de forma particulei, este pentru o particulă de formă sferică [8]:

$$c_w = 0{,}4 \text{ pentru } Re_p \in (10^3; 10^5) \text{ sau } Ar \in (10^6; 10^{10}), \tag{8}$$

unde numărul Reynolds al particulei este:

$$Re_p = w_s \cdot d_p \cdot \rho_L/\mu$$

După efectuarea operațiilor, ecuația (7) devine:

$$\frac{6 \cdot N_p \cdot n^3 \cdot d^5}{\pi \cdot D^3 \cdot \varphi_v (1-\varphi_v)^{2,4} (\Delta\rho \cdot g/\rho_L)} = 1{,}825 \cdot d_p^{0,5} \cdot (\Delta\rho \cdot g/\rho_L)^{0,5} \tag{9}$$

și în final:

$$n = \frac{0,985 \cdot D \cdot d_p^{0,166} (\Delta\rho \cdot g/\rho_L)^{0,5}}{N_p^{0,33} \cdot d^{1,66}} \varphi_v^{0,33} (1-\varphi_v)^{0,8} \quad (10)$$

Cu ajutorul relației (10) se poate calcula turația minimă a amestecătorului, necesară pentru suspendarea completă a particulelor solide existente în recipient și este aplicabilă numai dacă este îndeplinită condiția $Re_p \in (10^3; 10^5)$ sau $Ar > 10^6$.

Aplicarea acestei relații la recipientele sferice este condiționată de cunoașterea corelației N_p=f(Re) în domeniul turbulent, determinată pentru un anumit tip de amestecător în condițiile lucrării de față.

Turația minimă necesară pentru realizarea unei suspensii omogene de particule solide

Realizarea unei suspensii omogene presupune distribuția uniformă a particulelor solide în tot volumul recipientului, inclusiv în partea sa superioară unde traiectoria particulei va fi influențată în mod decisiv de forma recipientului (fig. 2).

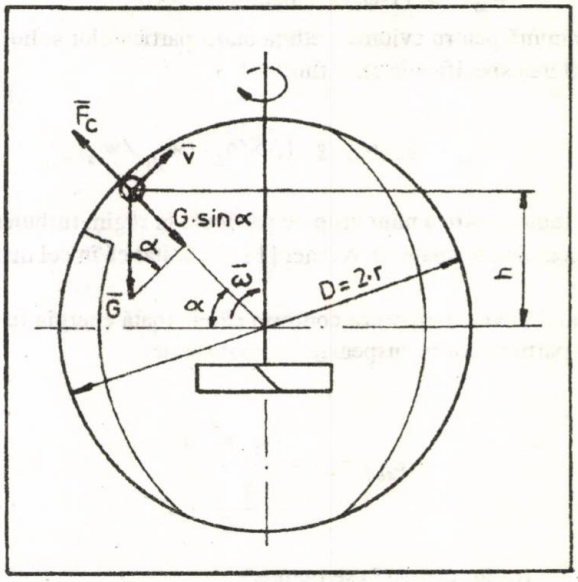


Fig. 2. Condiția suspendării omogene

Pentru abordarea problemei, se consideră că particula solidă se deplasează în această zonă cu viteza *v*, pe o traiectorie circulară cu raza *D*/2. În aceste condiții particula solidă va fi sub acțiuna greutății proprii G, și sub acțiunea unei forțe centrifuge, F_c, iar condiția de evitare a sedimentării se scrie sub forma unei ecuații de echilibru:

$$F_c = G.\sin\alpha \quad (11)$$

adică:

$$m \cdot r \cdot \omega^2 = m \cdot g \cdot \sin\alpha \quad (12)$$

Având în vedere traiectoria circulară a particulei în partea superioară a recipientului, viteza sa de deplasare se poate exprima astfel:

$$v = r \cdot \omega \quad (13)$$

Dacă se impune condiția ca viteza de deplasare a particulei să fie cel puțin egală cu viteza ei de sedimentare, din ecuațiile (12) și (13) rezultă:

$$D/2\,[w_s/(D/2)]^2 = g \cdot \sin\alpha \quad (14)$$

Ținând cont de relațiile (4)-(6), relația (14) devine:

$$\frac{6 \cdot N_p \cdot n^3 \cdot d^5}{\pi \cdot D^3 \cdot \varphi_v (1-\varphi_v)^{2,4} (\Delta\rho \cdot g/\rho_L)} = \frac{D^{0,5} \cdot g^{0,5} (\sin\alpha)^{0,5}}{2^{0,5}} \tag{15}$$

de unde:

$$n = 1,05 \frac{D^{1,166} \cdot \varphi_v^{0,33} (1-\varphi_v)^{0,8} \cdot (\Delta\rho \cdot g/\rho_L)^{0,33}}{N_p^{0,33} \cdot d^{1,66}} (\sin\alpha)^{0,166} \tag{16}$$

deoarece sin α=h/(D/2), rezultă:

$$n = 1,18 \frac{D \cdot \varphi_v^{0,33} (1-\varphi_v)^{0,8} \cdot (\Delta\rho \cdot g/\rho_L)^{0,33}}{N_p^{0,33} \cdot d^{1,66}} h^{0,166} \tag{17}$$

unde $0 < h < D/2$.

Deci în cazul în care se impune o anumită înălțime de suspendare, definită prin cota h peste ecuatorul sferei, cu ajutorul relației (17) se poate deduce turația necesară obținerii acestei înălțimi a norului de suspensie.

În cazul în care $h = D/2$, se obține valoarea turației minime necesare pentru realizarea unei suspensii omogene:

$$n = 1,05 \frac{D^{1,166} \cdot \varphi_v^{0,33} (1-\varphi_v)^{0,8} \cdot (\Delta\rho \cdot g/\rho_L)^{0,33}}{N_p^{0,33} \cdot d^{1,66}} \tag{18}$$

Trebuie menționat că utilizarea relațiilor (17) și (18) presupune cunoașterea valorii criteriului puterii, determinat în condițiile lucrării de față.

Rezultate și discuții

Gradul de omogenizare necesar a unei suspensii variază în funcție de scopul operației. Uneori este necesar un gard înalt de omogenitate, de exemplu, când recipientul cu amestecător este folosit pentru alimentarea continuă cu suspensie a unui reactor chimic. În multe cazuri este nevoie însă, ca toată suprafața particulelor solide să fie bine expusă lichidului; de exemplu, la dizolvarea unui solid într-un lichid sau în cazul unui reactor cu catalizatorul în suspensie este indiferent dacă stratul superior conține doar câteva sau chiar nu conține particule suspendate.

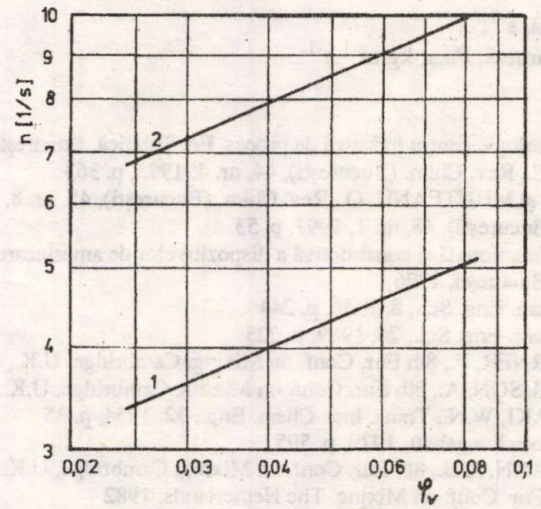


Fig. 3. Comparația între valorile turațiilor pentru realizarea suspensiilor în recipiente sferice:
1 - suspendare completă; 2 - suspendare omogenă

Pe de altă parte, s-a observat că odată cu creşterea turaţiei peste punctul de suspendare completă, transferul de masă creşte foarte puţin, iar consumul energetic foarte mult.

Ţinând cont de consideraţiile anterioare, în cadrul acestui articol s-au stabilit, pe baze teoretice, relaţiile de calcul pentru turaţia de suspendare completă [relaţia (10)] şi pentru turaţia de suspendare omogenă [relaţia (18)], în cazul folosirii recipientelor sferice.

S-a considerat că recipientul sferic este complet umplut cu lichid şi este dotat cu şicane radiale, iar amestecătorul folosit creează un spectru de curgere axial descendent, care este cel mai favorabil pentru procesul de realizare a suspensiilor de particule solide.

Reprezentarea grafică (fig. 3) a rezultatelor obţinute prin aplicarea relaţiilor (10) şi (18) arată că pentru realizarea unor suspensii omogene este necesară o turaţie a amestecătorului cu aproximativ 94% mai mare decât în cazul suspendării complete, observaţie ce este în concordanţă cu datele existente în literatura de specialitate [13-15].

Concluzii

În cadrul acestui articol s-au stabilit pe baza unor considerente teoretice relaţiile de calcul pentru turaţia de suspendare completă şi pentru turaţia de suspendare omogenă, în cazul folosirii recipientelor sferice pline, prevăzute cu şicane radiale.

Compararea rezultatelor obţinute prin folosirea celor două relaţii a relevat că pentru realizarea unei suspensii omogene este nevoie ca turaţia amestecătorului să fie de aproape două ori mai mare faţă de turaţia necesară suspendării complete.

Notaţii

$Ar = d_p^3.g.\rho.\Delta\rho/\mu^2$, numărul lui Arhimede;
c_w - coeficient de rezistenţă hidrodinamică a particulei;
D - diametrul recipientului, m;
d - diametrul amestecătorului, m;
d_p - dimensiunea medie a particulei, m;
g - acceleraţia gravitaţională, $m.s^{-2}$;
m - masa, kg;
n - turaţia, s^{-1};
$N_p=N/(\rho n^3 d^5)$, număr de putere;
$Re=\rho.n.d^2/\mu$, numărul lui Reynolds;
$Re_p = w_s.d_p.\rho_L/\mu$, numărul Reynolds al particulei;
v_a - viteza ascensională a particulei solide, $m.s^{-1}$;
w_s, $w_{s,t}$ - viteza de sedimentare a unei particule solide în regim staţionar şi turbulent, respectiv, $m.s^{-1}$;
w_{ss}, $w_{ss,t}$ - viteza de sedimentare a unui grup de particule în regim staţionar şi turbulent, respectiv, $m.s^{-1}$;
φ_v - concentraţia volumică medie;
ρ_s, ρ_L - densitatea fazei solide şi lichide, respectiv, $kg.m^{-3}$;
$\Delta\rho = \rho_s - \rho_L$;
ω - viteza unghiulară, s^{-1};
μ - vâscozitatea dinamică, Pa.s, $kg.m^{-1}.s^{-1}$.

Bibliografie

1. JINESCU, V.V., Utilaj tehnologic pentru industrii de proces, Ed. Tehnică, Bucureşti, **4**, 1989
2. TACĂ, C.D. şi JINESCU, C., Rev. Chim. (Bucureşti), **44**, nr. 4, 1993, p. 363
3. TACĂ, C.D., JINESCU, C. şi MUNTEANU, O., Rev. Chim. (Bucureşti), **45**, nr. 8, 1994, p. 720
4. TACĂ, C.D., Rev. Chim. (Bucureşti), **48**, nr. 1, 1997, p. 53
5. TACĂ, C.D., Optimizarea funcţională şi constructivă a dispozitivelor de amestecare. Teză de doctorat, Universitatea Politehnica, Bucureşti, 1996
6. ZWIETERING, Th. N., Chem. Eng. Sci., **8**, 1958, p. 244
7. NARAYANAN, S. ş.a., Chem. Eng. Sci., **24**, 1969, p. 223
8. MERSMANN, A.B. şi WERNER, F., 8th Eur. Conf. on Mixing, Cambridge, U.K., 1994
9. STURESSON, C. şi RASMUSON, A., 8th Eur. Conf. on Mixing, Cambridge, U.K., 1994
10. RICHARDSON, J.F. şi ZAKI, W.N., Trans. Inst. Chem. Eng., **32**, 1954, p. 35
11. EINENKEL, W.D., VDI Forschungsheft, 1979, p. 595
12. WERNER, F. şi MERSMANN, A.B., 8th Eur. Conf. on Mixing, Cambridge, U.K., 1994
13. CHUDACEK, M.W., 4th Eur. Conf. on Mixing, The Netherlands, 1982
14. EINENKEL, W.D., Chemie-Ing. Technik, **51**, p. 679, 1979
15. KNEULE, F., Chemie-Ing. Technik, **55**, p. 275, 1983

Intrat în redacţie: 18 XII 1996

CRISTIAN PĂTRĂȘCIOIU
VASILE MARINOIU

Sistem automat evoluat pentru cuptoarele tubulare din instalația de distilare atmosferică și în vid a țițeiului

I. Modelarea matematică a combustiei și transferului termic

C.Z.: 665.5:66.041

This paper deals with the problems of advanced control systems associated to the furnances of atmospheric and vacuum distillation plants. The paper is made up of four parts: I. Mathematical modelling of combustion and heat transfer. II. Optimal combustion control system. III. Pass balance system. IV. Industrial implementation of the control system.

In part one, a synthesis of the furnance control problems from oil process industry was achieved on the bibliographical references and authors' investigations basis. A mathematical model for combustion and heat transfer process simulation was elaborated. Due to the set input the model can be used in the furnance controlling.

Creșterile considerabile ale prețului energiei pun în prim plan problema modernizării rafinăriilor în vederea reducerii creșterii competitivității industriei de prelucrare a petrolului. Consumurile energetice ale rafinăriilor sunt cuprinse între 7 și 20% față de țițeiul supus prelucrării, iar cunoașterea mărimii și structurii acestora prezintă interes pentru aprecierea modului în care este folosită energia. Studiile efectuate pe plan național au reliefat faptul că în majoritatea unităților de prelucrare a petrolului, consumurile energetice sunt sensibil mai mari decât în rafinăriile moderne de pe plan mondial [1].

Structura consumurilor energetice ale unei rafinării plasează pe primul loc generarea de căldură în cuptoare - 60% din consumul total de energie - ceea ce înseamnă 3 - 4% din țițeiul prelucrat în cadrul rafinăriilor cu un grad relativ redus al conversiei și de până la 10 % în rafinăriile cu procese de prelucrare adâncă. Analizele tehnologice efectuate au arătat că 60% din cuptoare funcționează cu exces de aer de peste 1,5, iar 65% dintre acestea au temperaturi de peste 400°C ale gazelor arse la coș, ceea ce duce la scăderea performanțelor tehnico-economice.

Instalația de distilare atmosferică și în vid a țițeiului constituie una din instalațiile vitale ale unei rafinării, atât prin prisma locului ocupat în schema de prelucrare cât și datorită capacității de prelucrare și a consumurilor energetice. În acest context, prezenta lucrare tratează problematica modelării matematice a procesului, dezvoltării și simulării structurii sistemelor automate evoluate, precum și implementării industriale a sistemelor automate evoluate pentru instalațiile de distilare atmosferică și în vid.

Probleme actuale în domeniul automatizării cuptoarelor tubulare

Importanța automatizării, în general, și a automatizării cuptoarelor tubulare, în special, este subliniată prin plasarea acesteia pe locul al doilea în cadrul ierarhiei căilor de economisire a energiei [1].

Atât progresele din domeniul analizoarelor pentru gazele de ardere, cât și evoluția echipamentelor numerice de proces, au permis realizarea de echipamente de conducere adaptate unor structuri de reglare avansate [2-5]. O analiză comparativă asupra structurilor de sisteme automate evoluate, asociate cuptoarelor tubulare, este prezentată în lucrarea [7]. Pentru un total de 13 oferte de structuri complexe de sisteme automate evoluate, funcțiile de reglare sunt distribuite conform tabelului 1.

Dr.ing. Cristian Pătrășcioiu și prof.dr.ing. Vasile Marinoiu, Universitatea "Petrol - Gaze" Ploiești

Tabelul 1

DISTRIBUȚIA FUNCȚIILOR DE REGLARE ÎN CADRUL SISTEMELOR AUTOMATE EVOLUATE PENTRU CUPTOARELE TUBULARE [6]

Reglare după perturbație		9
Echilibrare automată a temperaturii		11
Reglarea combustiei		11
din care:	reglare exces aer	6
	reglare CO în gazele de ardere	2
	reglare tiraj aer	1
	optimizare combustie	2
Total funcții reglare		31

Concluziile care se desprind sunt următoarele:

a) pentru cuptoarele tubulare din rafinării există trei tipuri de structuri de reglare automată:

- structuri pentru reglarea temperaturii produsului încălzit;
- structuri pentru reglarea combustiei;
- structuri de reglare specifice cuptoarelor tubulare cu mai multe serpentine;

b) cele trei tipuri de structuri de reglare automată au o importanță egală în ansamblul problematicii automatizării cuptoarelor tubulare;

c) în cadrul reglării combustiei un accent deosebit se pune pe reglarea parametrilor (exces aer, tiraj, conținut CO), reglarea optimală fiind mai puțin răspândită.

Tendințele actuale în domeniul reglării temperaturii produsului încălzit, orientează dezvoltarea de structuri de reglare bazate pe acțiunea combinată a legilor de reglare cu acțiune după abatere și după perturbație. Pentru cuptoarele cu destinație specială (cazane de abur, cuptoare de vaporizare parțială, reactoare chimice) problema mărimii reglate și a legii de reglare este dificilă [7, 8].

Îmbunătățirea combustiei prin intermediul sistemelor automate constituie una din soluțiile importante de economisire a energiei, obiectiv ce poate fi atins prin:

- măsurarea compoziției gazelor de ardere în vederea aprecierii calității procesului de combustie (în acest sens sunt evidențiate noi tipuri de analizoare pentru gazele de ardere, în special pentru CO);
- reglarea combustiei astfel încât să se transfere produsului încălzit sarcina termică necesară, în condițiile unei economii maxime de energie.

Pentru cuptoarele cu mai multe serpentine, în scopul utilizării raționale a resurselor cuptorului și în condițiile satisfacerii obiectivului funcțional, este necesar ca temperaturile produsului încălzit pe fiecare serpentină să fie egale.

Modelarea combustiei

Principial, sistemul de reacții chimice este reprezentat de oxidarea carbonului la CO_2 și a hidrogenului la H_2O pentru arderea completă, respectiv a carbonului la CO și CO_2 și a hidrogenului la H_2O pentru arderea incompletă, în funcție de cantitatea de oxigen (aer) prezentă în mediul de reacție, care poate fi utilizată pentru oxidare.

Atât procesele fizice de curgere și transfer de căldură în focarele cuptoarelor tubulare, cât și procesele fizico-chimice ale arderii prezintă aspecte multidisciplinare și deosebit de complexe. În funcție de ipotezele simplificatoare, combustia poate fi aproximată ca fiind considerată monofazică sau bifazică (dependent de starea de agregare a combustibilului), cu sau fără preamestecare, având modelul de curgere a fazelor omogen sau neomogen [10]. Cu toate că problema arderii în incinte mici a fost rezolvată relativ recent, modelarea combustiei în cuptoarele tubulare industriale și fructificarea acesteia în conducerea procesului nu a fost rezolvată sub aspect teoretic [10].

În cele ce urmează autorii propun un model matematic al procesului de combustie, model ce poate fi fructificat în conducerea cuptoarelor tubulare. Ipotezele simplificatoare luate în considerare asimilează secția de radiație a cuptorului tubular industrial la un sistem cu parametrii concentrați iar elementele bilanțului material și energetic au în vedere numai aspectele macroscopice ale combustiei.

Datorită procesului hidrodinamic de amestecare a aerului și a combustibilului în focar, cuptoarele industriale prezintă abateri de la idealitate, abateri concretizate prin apariția arderii incomplete pentru valori ale coeficientului cantității de aer $\alpha < 1,05...1,2$ pentru combustibili gazoși și $\alpha < 1,2 ... 1,4$ pentru combustibili lichizi.

În prezenta lucrare, în scopul tratării unitare a combustiei, autorii propun introducere termenului δ_α, termen ce sintetizează abaterea de la idealitate a cuptoarelor tubulare industriale, definit prin:

$$\delta_\alpha = \alpha^{min} - 1, \quad (1)$$

în care α^{min} reprezintă valoarea minimă a coeficientului real al cantității de aer, la care arderea este completă.

În cazul în care cuptorul tubular este operat la o valoare a coeficientului cantității de aer α diferită de α^{min}, pot fi considerate următoarele situații:

a) ardere completă, exces de aer

$\alpha - \delta_\alpha > 1$,

b) ardere incompletă, exces de aer

$\alpha - \delta_\alpha < 1; \alpha > 1$,

c) ardere incompletă, deficit de aer

$\alpha - \delta_\alpha < 1 ; \alpha_c < \alpha < 1$

unde α_c este coeficientul critic al cantității de aer

$$\alpha_c = 1 - c/(5,04\ L_{min}) \quad (2)$$

Modelul macroscopic al arderii complete și incomplete se bazează pe relații de bilanț material și energetic prezentate în literatura [11]. Inițial se calculează fracția masică a carbonului și hidrogenului, puterea calorică inferioară la arderea completă, consumul minim de aer la arderea completă, utilizând densitatea d_{15}^{15} a combustibilului lichid (tabelul 2).

Tabelul 2

RELAȚII DE CALCUL PENTRU CARACTERIZAREA COMBUSTIBILULUI

Număr relație	Formulă	Unități măsură
(1)	$c = 0,15\ d + 0,74$	
(2)	$h = 1 - c$	
(3)	$q_{inf} = 24\ 300 + 15\ 623 / d$	kJ/kg combustibil
(4)	$L_{min} = [c/12 + h/4] / 0,21$	kmol/kg combustibil

Tabelul 3

RELAȚII DE BILANȚ PENTRU ARDEREA COMPLETĂ

Număr relație	Formulă	Unități măsură
(1)	$n_{CO2} = c / 12$	kmol/kg combustibil
(2)	$n_{H2O} = h/2 + a/18$	kmol/kg combustibil
(3)	$n_{N2} = 0,79\ \alpha\ L_{min}$	kmol/kg combustibil
(4)	$n_{O2} = 0,21\ (\alpha - 1)\ L_{min}$	kmol/kg combustibil

Tabelul 4

RELAȚII DE BILANȚ MATERIAL PENTRU ARDEREA INCOMPLETĂ

Număr relație	Formulă	Unități măsură
(1)	$n_{CO2} = (c - x)/12$	kmol/kg combustibil
(2)	$n_{O2} = 0{,}21\ \alpha\ L_{min} - [c/12 + h/4 - x/24]$	kmol/kg combustibil
(3)	$n_{CO} = x/12$	kmol/kg combustibil
(4)	$q_{inf} = 24\,300 + 15\,623 / d - 23\,730\ x$	kmol/kg combustibil

Tabelul 5

RELAȚII DE CALCUL AL PRESIUNILOR PARȚIALE ALE COMPONENȚILOR TRIATOMICI

(P - presiunea de lucru în camera de radiație)

Număr relație	Formulă	Unități măsură
(1)	$p_{CO_2} = P \times n_{CO_2} / \sum_{i=1}^{5} n_i$	bar
(2)	$p_{H_2O} = P \times n_{H_2O} / \sum_{i=1}^{5} n_i$	bar

În funcție de abaterea cuptorului de la idealitate, abatere caracterizată prin parametrul δ_α, și coeficientul real al cantității de aer α se stabilește regimul de ardere.

În cazul arderii complete, $\alpha - \delta_\alpha > 1$, se determină distribuția gazelor de ardere cu relațiile din tabelul 3.

Dacă arderea este incompletă, $\alpha - \delta_\alpha < 1$, se determină fracția masică x a carbonului transformat în CO, având drept bază de calcul coeficientul cantității de aer pentru cuptorul ideal, respectiv:

$$\alpha_{id} = \alpha - \delta_\alpha ; \tag{3}$$

$$x = 2c + 6h - 5{,}04\ \alpha_{id}\ L_{min} \tag{4}$$

Distribuția gazelor de ardere și puterea calorică inferioară a combustibilului sunt corectate în condițiile arderii incomplete (tabelul 4).

Modelul combustiei este completat prin calculul presiunii parțiale a dioxidului de carbon și a apei (tabelul 5).

În figura 1 este prezentată schema structurală a procesului de combustie. Intrările procesului sunt reprezentate prin vectorul I_{comb} iar ieșirile prin vectorul Y_{comb}, componentele fiind următoarele:

$$I_{comb}{}^T = [d_{15}{}^{15}\ a\ \alpha]; \quad Y_{comb}{}^T = [n_{CO2}\ n_{H2O}\ n_{N2}\ n_{O2}\ n_{CO}\ q_{inf}] \tag{5}$$

Mărimile de intrare caracterizează atât perturbațiile (densitatea combustibilului $d_{15}{}^{15}$) cât și comenzile procesului (rația de abur de pulverizare a și coeficientul cantității de aer α).

Modelarea transferului termic

În cele ce urmează se consideră secția de radiație a unui cuptor tubular caracterizată prin mărimile geometrice și de operare prezentate în figura 2. Aplicând bilanțul termic la nivelul secției de radiație, atât pe fluxul materiei prime, cât și pe fluxul combustibil + aer → gaze de ardere, și aplicând modelul Lobo-Evans pentru transferul termic al căldurii de la pereții radianți și gazele de ardere la ecranul de tuburi se obține sistemul:

$$\begin{cases} B\,(q_{inf} + h_{comb} + h_{aer} L_{min} \alpha) = Q_r + G_{ga} h_{ga}\,(T_p) \\ Q_r = G_{mp}\,(H_{ies}\,(T_{ies}) - h_{in}) \\ Q_r = 3{,}6 \sigma A_{ee} F\,(T_g^4 - T_e^4) + \alpha_{cr} A_r\,(T_g - T_e) \end{cases} \tag{6}$$

în care Q_r reprezintă fluxul termic primit de ecran prin mecanismele de transfer prin radiație și prin convecție conform modelului Lobo - Evans.

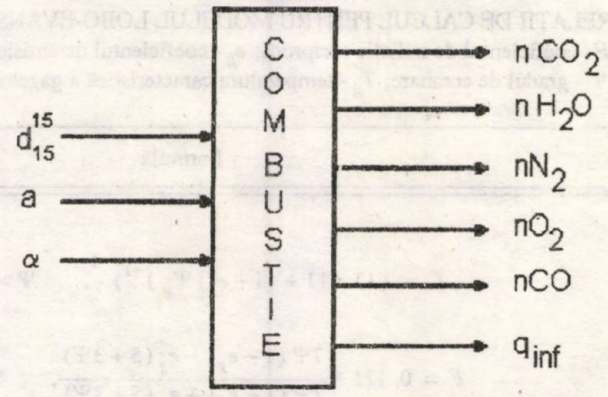


Fig. 1. Schema structurală a procesului de combustie:
d_{15}^{15} - densitatea combustibilului; a - raportul abur pulverizare/combustibil; α -coeficientul cantității de aer; nCO_2, nH_2O, nN_2, nO_2, nCO - cantitatea de dioxid de carbon , apă, azot, oxigen și monoxid de carbon în gazele de ardere; q_{inf} puterea calorică inferioară a combustibilului.

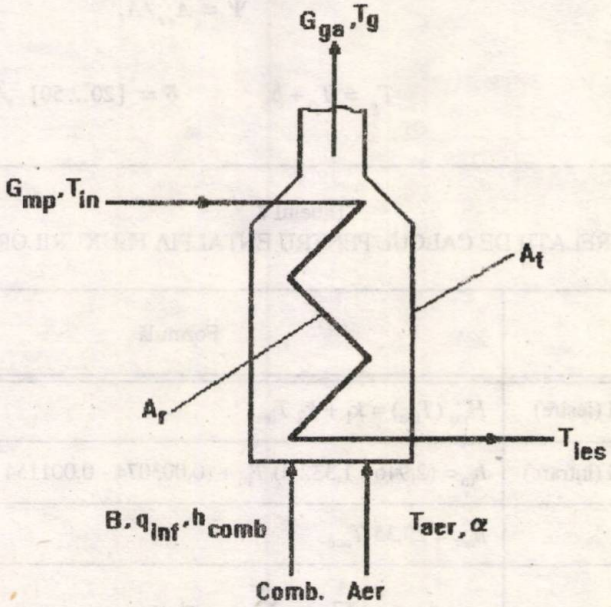


Fig. 2. Schema principială a secției de radiație: G_{mp} debit de materie primă; T_{in}/T_{ies} -temperatura de intrare/ieșire a materiei prime; h_{in}/H_{ies} - entalpia materiei prime la intrarea/ieșirea în/din secția de radiație; B - debitul de combustibil; q_{inf} - puterea calorică inferioară; h_{comb} - entalpia combustibilului; α - coeficientul cantități de aer; T_{aer} - temperatura aerului preîncălzit; h_{aer} - entalpia aerului; G_{ga} - debitul de gaze arse; T_p - temperatura gazelor arse la prag; H_{ga} - entalpia gazelor arse; A_r - aria ecranului de tuburi; A_t - aria totală a pereților radiați.

Modelul Lobo - Evans face parte din categoria modelelor de transfer termic bazate pe amestecarea perfectă a gazelor de ardere. Variabilele, ce intervin în model, sunt: coeficientul de radiație reciprocă F; temperatura caracteristică a gazelor de ardere în focar T_g; temperatura ecranului T_e. Relațiile de calcul sunt prezentate în tabelul 6 [11]. Modelul Lobo - Evans recomandă pentru coeficientul de convecție α_{cr} valoarea 11,37 W/m^2 °C.

Eliminând Q_r din sistemul (6) se obține:

$$\begin{cases} B(q_{inf} + h_{comb} + h_{aer}L_{min}\alpha) - G_{ga}h_{ga}(T_p) = 3,6\sigma A_{ee}F(T_g^4 - T_e^4) + \alpha_{cr}A_r(T_g - T_e) \\ G_{mp}(H_{ies}(T_{ies}) - h_{in}) = B(q_{inf} + h_{comb} + h_{aer}L_{min}\alpha) - G_{ga}h_{ga}(T_p) \end{cases} \quad (7)$$

Tabelul 6

RELAȚII DE CALCUL PENTRU MODELUL LOBO-EVANS:
F - coeficientul de radiație reciprocă; e_g - coeficientul de emisie;
Ψ - gradul de ecranare; T_g - temperatura caracteristică a gazelor

Număr relație	Formulă
(1)	$F = ((1,111 + (1-e_g)\Psi_{e_g})^{-1})^{-1}, \quad \Psi > 0,6667$
(2)	$F = 0,111 + \frac{7\Psi(1-e_g) - e_g(5+3\Psi)}{7\Psi(1-e_g) + e_g(5+3\Psi)}, \quad \Psi < 0,667$
(3)	$e_g = 0,6344 - 0,17 \times 10^{-3} T_g + 0,1886 ln(l \times (p_{CO_2} + p_{H_2O}))$
(4)	$\Psi = A_{ee}/A_t$
(5)	$T_g = T_p + \delta, \quad \delta = [20...50]\ ,°C$

Tabelul 7

RELAȚII DE CALCUL PENTRU ENTALPIA FLUXURILOR

Număr relație	Flux	Formulă	Unități măsură
(1)	Materia primă (ieșire)	$H_{ies}(T_{ies}) = k_1 + k_2 T_{ies}$	kJ/kg
(2)	Materia primă (intrare)	$h_{in} = (2,946 - 1,332\ d)\ T_{in} + (0,003074 - 0,001154\ d^2)\ T_{in}^2$	kJ/kg
(3)	Aer	$h_{aer} = 29,35\ T_{aer}$	kJ/kmol
(4)	Gaze de ardere	$h_{ga}(T_g) = \sum_{k=1}^{4} n_k \sum_{i=1}^{n} (a_{ki} T_g^i / i)$	kJ/kmol

Legătura între temperatura de ieșire a materiei prime T_{ies} (variabila de ieșire a procesului) și temperatura ecranului T_e (variabila de ieșire a modelului) este dată de :

$$T_e = (T_{ies} + T_{in})/2 \tag{8}$$

Entalpia fluxurilor prezente în sistemul (7) au expresiile prezentate în tabelul 7. Entalpia materiei prime la ieșirea din secția de radiație (țițeiul parțial vaporizat) este aproximată printr-o funcție liniară, entalpia gazelor arse este compusă din entalpia tuturor componenților prezenți în gazele de ardere, iar celelalte entalpii au expresii prezentate în literatura [11].

Trecând în revistă relațiile (1)...(5) din tabelul 6 și (1)...(4) din tabelul 7, sistemul (7) este un sistem de două ecuații cu două necunoscute, neliniar,

$$\begin{cases} f_1(x_1, x_2) = 0 \\ f_2(x_1, x_2) = 0 \end{cases} \tag{9}$$

în care $x_1 = T_p$ și $x_2 = T_{ies}$.

Tabelul 8
NOTAȚII INTRODUSE ÎN SISTEMUL (7)

Număr relație	Formulă
(1)	$z_1 = 0{,}1886 \ln [1(p_{CO2} + p_{H2O})]$
(2)	$z_2 = (0{,}6344 + z_1)\, 10^5$
(3)	$z_3 = [0{,}7084 + z_1(1{,}111 - \Psi) + 0{,}3656\, \Psi]\, 10^5$
(4)	$z_4 = 17\, \Psi - 18{,}887$
(5)	$z_5 = G_{mp}\, (k_1 - h_{in})$
(6)	$z_6 = B\, q_{inf} + h_{comb} + \alpha\, h_{aer}\, L_{min}$
(7)	$z_7 = \alpha_{c,r}\, A_r$
(8)	$z_8 = 0{,}5\, z_7\, T_{in}$

Introducând notațiile din tabelul 8 pentru termenii constanți din sistemul (7) se obține expresia coeficientului de radiație reciprocă F, corespunzătoare condiției $\psi = 0{,}7 > 0{,}6667$

$$F = \frac{z_2 - 17T_g}{z_3 + z_4 T_g} \tag{10}$$

Având în vedere (5) din tabelul 6, relația (10) se transformă în

$$F = \frac{z_2 - 17\,(T_g + \delta)}{z_3 + z_4\,(T_g + \delta)} \tag{11}$$

Utilizând notațiile (1)...(8) din tabelul 8 și relația (11) și ținând cont de forma (9), funcțiile sistemului (7) devin:

$$f_1 = z_5 - z_6 + G_{mp} k_2 T_{ies} + B \sum_{k=1}^{4} n_k \sum_{i=1}^{n} (a_{ki} T_g^i / i) = 0 \tag{12}$$

$$f_2 = z_6 - B \sum_{k=1}^{4} n_k \sum_{i=1}^{n} (a_{ki} T_g^i / i) - 3{,}6\sigma A_{ee}\, \frac{z_2 - 17\,(T_p + \delta)}{z_3 + z_4\,(T_p + \delta)} \times \tag{13}$$

$$\times\ [(T_p + \delta + 273)^4 - 625 \times 10^{-4}\, (T_{ies} + T_{in} + 546)^4] - z_7\,(T_p + \delta) + 0{,}5 z_7 T_{ies} + z_8 = 0$$

Pentru rezolvarea sistemului neliniar (9) se poate utiliza algoritmul Newton-Raphson sau algoritmul Broyden [12]. Având în vedere erorile, ce apar în derivarea numerică, precum și sensibilitatea algoritmului Broyden, autorii au optat pentru algoritmul Newton-Raphson. Jacobianul sistemului (7) este următorul :

$$\partial f_1 / \partial T_p = B \sum_{k=1}^{4} n_k \sum_{i=1}^{n} (a_{ki} T_p^{i-1} - 1) \tag{14}$$

$$\partial f_1 / \partial T_{ies} = G_{mp} k_2 \tag{15}$$

$$\partial f_2/\partial T_p = -B \sum_{k=1}^{4} n_k \sum_{i=1}^{n} (a_{ki} T_p^{i-1}) + 14,4\sigma A_{ee} \frac{z_2 z_4 + 17 z_3}{[z_3 + z_4 (T_p + \delta)]^2} \times$$

$$\times [(T_p + \delta + 273)^4 - 625 \times 10^{-4} (T_{ies} + T_{in} + 546)^4] - 14,4\sigma A_{ee} \frac{z_2 - 17 (T_p + \delta)}{z_3 + z_4 (T_p + \delta)} \times \tag{16}$$

$$\times (T_p + \delta + 273)^3 - z_7$$

$$\partial f_2/\partial T_{ies} = 0,9\sigma A_{ee} \frac{z_2 - 17 (T_p + \delta)}{z_3 + z_4 (T_p + \delta)} (T_{ies} + T_{in} + 546)^3 + 0,5 z_7 \tag{17}$$

Schema structurală a procesului de transfer termic în secția de radiație este prezentată în figura 3. Vectorul asociat intrărilor I_{rad} și vectorul asociat ieșirilor Y_{rad} au următoarele componente:

$$I_{rad}{}^T = [q_{inf} \; n_k \; T_{aer} \; T_{in} \; G_{mp} \; \alpha \; B], \tag{18}$$

$$Y_{rad}{}^T = [T_g \; T_{ies}] \tag{19}$$

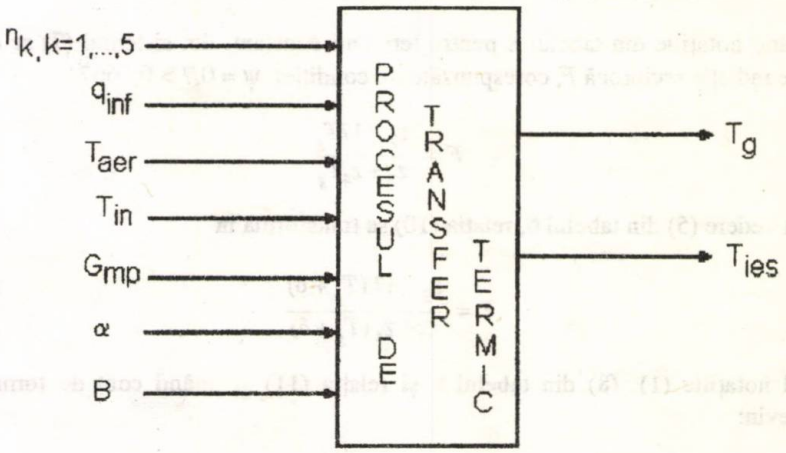


Fig. 3. Schema structurală a procesului de transfer termic în secția de radiație: q_{inf}- putere calorică inferioară a combustibilului; n_k- distribuția gazelor de ardere; T_{aer} - temperatura aerului la intrare în secția de radiație; T_{in}- temperatura inițială a fluxului încălzit; G_{mp} - debitul fluxului încălzit; α - coeficientul cantității de aer; B - debitul de combustibil; T_g - temperatura caracteristică a gazelor de ardere; T_{ies} - temperatura fluxului încălzit la ieșirea din secția de radiație

Mărimile de intrare ale modelului sunt asociate perturbațiilor procesului (puterea calorică inferioară a combustibilului q_{inf}, temperatura aerului T_{aer}, temperatura de intrare a fluxului încălzit T_{in}, debitul de materie primă G_{mp}), mărimilor de ieșire ale procesului de combustie (distribuția gazelor de ardere n_k inclusiv presiunile parțiale ale dioxidului de carbon și ale apei) precum și comenzilor procesului (coeficientul cantității de aer A și debitul de combustibil B).

Mărimile de ieșire sunt reprezentate de temperatura medie a gazelor de ardere T_g și temperatura finală a fluxului încălzit T_{ies}.

Modelul matematic al secției de radiație

Dintre tipurile constructive existente, cuptorul paralelepipedic vertical cu o secție de radiație și o secție de convecție este cel mai răspândit. Secția de radiație a cuptorului tubular constituie un sistem complex, caracterizat prin procese de combustie, procese de transfer termic și procese hidrodinamice asociate atât fluxului gazelor de ardere cât și fluxului încălzit. Deoarece sub aspectul conducerii secției de radiație a cuptorului tubular este implicat atât procesul de combustie cât și procesul de transfer termic, modelul matematic al secției de radiație este alcătuit prin conexiunea modelelor matematice ale celor două subsisteme.

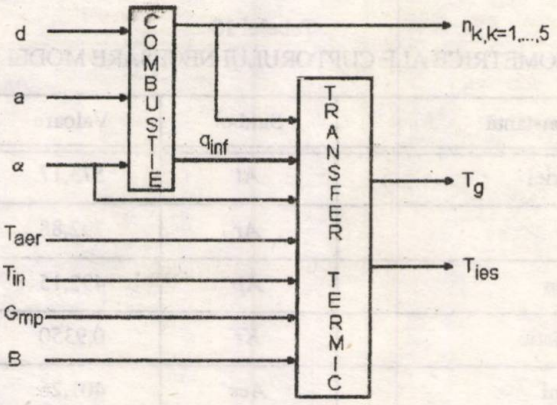


Fig. 4. Schema structurală a secției de radiație

În figura 4 este prezentată schema structurală a secției de radiație. Sunt puse în evidență cele două subsisteme (combustie și transfer termic), precum și legăturile structurale între acestea. Intrările procesului, simbolizate prin I_{cuptor}, cuprind perturbațiile introduse de combustibil (densitatea $d_{15}{}^{15}$), perturbațiile asociate aerului (temperatura T_{aer}), perturbațiile asociate fluxului încălzit (debit și temperatura inițială - G_{mp} și T_{in}) precum și comenzile (debit de combustibil B, debit de aer G_{aer} și rația aburului de stripare *a*). Mărimile de ieșire ale secției de radiație, Y_{cuptor}, sunt: distribuția gazelor de ardere n_k, temperatura medie a gazelor arse T_g și temperatura finală a fluxului încălzit T_{ies}.

Modelul matematic al secției de radiație a cuptorului tubular este alcătuit din relațiile: (1)...(4) din tabelul 2, (1)...(4) din tabelul 3, (1)...(4) din tabelul 4, (1) și (2) din tabelul 5, (1)...(5) din tabelul 6, (1)...(4) din tabelul 7, (1)...(8) din tabelul 8, precum și din relațiile (3), (4), (7) și (8).

Deoarece în practica industrială se utilizează comanda debit de aer, legătura între comanda industrială și cea teoretică este

$$G_{aer} = L_{min}\ \alpha\ B, \text{[kmol/h]} \qquad (20)$$

Adaptarea modelului matematic

Adaptarea modelului urmărește concretizarea modelului general pentru un cuptor tubular dintr-o instalație DAV. Acest aspect este deosebit de important, deoarece prin aceasta se dovedește utilitatea tratării generale a modelării combustiei și transferului termic, evidențiindu-se finalitatea modelului în domeniul reglării automate a procesului. Prin adaptarea modelului se urmărește determinarea constantelor numerice ce intervin în structura modelului matematic, constante ce sunt specifice geometriei cuptorului, combustibilului utilizat și fluxului încălzit, astfel încât modelul matematic să reflecte procesul de combustie și transfer termic din cuptorul industrial.

Tabelul 9

PARAMETRII CONSTRUCTIVI AI SECȚIEI DE RADIAȚIE
A UNUI CUPTOR TUBULAR DIN INSTALAȚIA DAV

Denumire reper	Valoare	Unități de măsură
Numărul de țevi	48	
Numărul de pasuri	2	
Diametrul țevilor	219 x 10	mm
Pasul țevilor	406,4	mm
Lungimea țevilor	22	m
Lățimea secției	4,52	m
Înălțimea secției	6,908	m
Lățimea umărului	2,438	m
Înălțimea umărului	1,724	m

Tabelul 10

CONSTANTE GEOMETRICE ALE CUPTORULUI NECESARE MODELULUI MATEMATIC

Denumire constantă	Simbol	Valoare	Unități de măsură
Aria totală a pereților zidăriei	*At*	573,17	m^2
Aria ecranului de tuburi	*Ar*	792,88	m^2
Aria plană ocupată de ecran	*Ap*	492,15	m^2
Coeficientul relativ de radiație	*Kr*	0,9350	
Aria echivalentă a ecranului	*Aee*	401,26	m^2
Gradul de ecranare	Ψ	0,70	
Grosimea medie a stratului de gaze	*l*	5,876	m

Tabelul 11

CONSTANTE SPECIFICE COMBUSTIBILULUI LICHID

Denumire constantă	Valoare	Unități de măsură
Densitatea relativă	0,9404	
Fracția masică a carbonului	0,88081	
Putere calorică inferioară	40946,1	kJ/kg
Entalpia combustibilului la 80°C	150,3	kJ/kg

Tabelul 12

PROPRIETĂȚILE PETROLULUI BRUT SUPUS PRELUCRĂRII

Fracțiunea	Inițial, °C	Final, °C	Distilat, % volum	Cumulat, % volum	d_{15}^{15}
1	30	75	3,6	3,6	0,653
2	75	100	3,3	6,9	0,704
3	100	125	5,0	11,9	0,735
4	125	150	5,7	17,6	0,759
5	150	175	5,8	23,4	0,777
6	175	200	5,6	29,0	0,789
7	200	225	5,7	34,7	0,801
8	225	250	5,6	40,3	0,813
9	250	275	7,7	48,0	0,830
10	275	310	3,0	51,0	0,843
11	310	340	7,0	58,0	0,859
12	340	370	6,3	64,3	0,877
13	370	400	6,3	70,6	0,893
14	400	430	5,2	75,8	0,905
15	-	-	24,2	100,0	0,972

Tabelul 13

VALORILE COEFICIENȚILOR DIN RELAȚIA (1) TABELUL 7

Abatere standard	0,3269900 E2
Abatere maximă	9%
k_1	- 0,9473472 E3
k_2	0,6644883 E1

Tabelul 14

CARACTERISTICILE PUNCTULUI MEDIU DE FUNCȚIONARE A CUPTORULUI TUBULAR

Parametrul tehnologic	Valoare	Unități de măsură
Debit petrol	200 000	kg/h
Temperatură inițială	250	°C
Debit combustibil	4 000	kg/h
Densitate combustibil	0,94	
Coeficient cantitate de aer	1,25	
Temperatură aer preîncălzit	250	°C

Constante specifice geometriei cuptorului

Pentru un cuptor tubular dintr-o instalație DAV având capacitatea de prelucrare de 3,5 mil t/an, parametrii constructivi sunt prezentați în tabelul 9, în funcție de care s-au calculat constantele specifice cuptorului (tabelul 10).

Constante specifice combustibilului utilizat

În instalațiile DAV de mare capacitate se utilizează combustibilul lichid, de cele mai multe ori chiar păcura obținută în coloana de distilare atmosferică. Dintr-o perioadă de 90 zile de funcționare normală a unui cuptor au fost selectate 16 seturi de date de operare reprezentative. Analizele efectuate pentru păcura DA și prelucrarea datelor primare au condus la valorile medii prezentate tabelul 11.

Constante specifice materiei prime

Pentru cuptoarele instalației de distilare atmosferică materia primă supusă prelucrării este petrolul brut (țițeiul). Uzual acesta este caracterizat prin analize de laborator, prezentate sub forma unui număr de fracțiuni distilate, fracțiuni caracterizate prin limite de distilare și densitate (tabelul 12). Aceste date primare sunt utilizate pentru a determina entalpia lichidului rezidual, entalpia distilatului și entalpia amestecului parțial vaporizat corespunzătoare unei temperaturi de pe curba de vaporizare în echilibru a petrolului.

Determinarea entalpiei petrolului în faza de lichid rezidual, vaporizat sau amestec parțial vaporizat, pornind de la analize de laborator se realizează numeric conform [6]. Rezultatele finale, reprezentate prin valorile constantelor ce intervin în relația (1) din tabelul 7, sunt prezentate în tabelul 13.

Rezultate numerice

Cuptorul tubular luat în studiu este caracterizat printr-un punct mediu de funcționare (tabelul 14). În aceste condiții, pornind de la estimația $T_g = 900°C$ și $T_{ies} = 330°C$, soluția sistemului este obținută după două iterații, având următoarele valori: $T_g = 862{,}0°C$, respectiv $T_{ies} = 324{,}0°C$. Modificând variabilele de intrare ale modelului matematic asociat cuptorului tubular (coeficientul cantității de aer α, debitul de combustibil B, și coeficientul abaterii de la idealitate a cuptorului δ_α) se obțin valorile ieșirilor: temperatura fluxului la ieșire din cuptor T_{ies} și temperatura gazelor arse la prag. În tabelul 15 sunt prezentate rezultatele obținute pentru punctul mediu de funcționare și variații ale coeficientului cantității de aer și ale debitului de combustibil,

presupunând o valoare a coeficientului abaterii de la idealitate a cuptorului δ_{α}=0,1.

Tabelul 15

REZULTATE NUMERICE OBȚINUTE PRIN SIMULAREA MODELULUI MATEMATIC

Coeficient aer	B = 4 000, kg/h		B = 5 000, kg/h		B = 6 000, kg/h	
	T_{ies}, °C	T_p, °C	T_{ies}, °C	T_p, °C	T_{ies}, °C	T_p, °C
0,90	306,2	770,2	316,1	824,5	325,2	870,8
0,95	311,6	797,2	322,5	853,3	332,7	900,4
1,00	317,0	822,4	328,9	880,4	340,1	929,1
1,05	322,3	846,0	335,4	905,2	347,5	954,8
1,10	327,6	869,1	341,7	929,4	354,8	979,5
1,15	326,4	866,7	340,7	926,0	352,9	975,6
1,20	325,3	864,3	338,6	922,6	350,9	971,6
1,25	324,1	861,8	337,1	919,1	349,3	967,5
1,30	323,1	858,0	335,6	915,6	347,2	963,3
1,35	322,0	855,2	334,2	912,0	345,4	959,0
1,40	320,9	852,4	332,8	908,4	343,6	954,7
1,45	319,9	849,5	331,4	904,7	341,8	950,4
1,50	318,8	846,6	330,0	901,0	340,1	945,9

Concluzii

Pe baza referințelor bibilografice și a investigațiilor autorilor a fost realizată, în primul rând, o analiză a problematicii conducerii automate a cuptoarelor tubulare din industria de prelucrare a petrolului.

Prin conținutul său, această lucrare, prima din seria celor patru evidențiate în rezumat, tratează problematica modelării matematice a combustiei și transferului termic la cuptoarele tubulare din instalațiile de distilare atmosferică și în vid a țițeiului. Pe baza modelelor matematice asociate combustiei și transferului termic a fost elaborat un model matematic pentru secția de radiație, model ce conține elemente de originalitate. Modelul matematic elaborat a fost utilizat pentru simularea secției de radiație, în vederea studierii posibilităților de reglare ale cuptorului tubular. Atât prin rezultatele obținute în urma simulării, cât și prin natura mărimilor de intrare și ieșire evidențiate, modelul s-a dovedit oportun pentru conducerea automată a cuptorului tubular, etapă ce constituie obiectul celei de a doua lucrări din seria enunțată.

Notații

a - rația de abur de pulverizare, kg/kg comb.;
c - fracția masică a carbonului din combustibil;
d - densitatea relativă a combustibilului;
h - fracția masică a hidrogenului din combustibil;
l - grosimea medie a stratului de gaze;
x - fracția masică a carbonului transformat în monoxid de carbon;
e_g - coeficientul de emisie a gazelor;

h_{aer} - entalpia aerului la temperatura T_{aer}, kJ/kmol;
h_{comb} - entalpia combustibilului, kJ/kg comb.;
h_{ga} - entalpia gazelor arse la temperatura Tg, kJ/kg comb;
n_{CO2} - cantitatea de dioxid de carbon rezultată prin ardere, kmol/kg comb.;
n_{H2O} - cantitatea de apă rezultată prin ardere, kmol/kg comb.;
n_{N2} - cantitatea de azot din gazele de ardere, kmol/kg comb.;
n_{CO} - cantitatea de monoxid de carbon rezultată prin ardere, kmol/kg comb.;
n_{O2} - cantitatea de oxigen din gazele de ardere , kmol/kg comb.;
p_{CO2} - presiunea parțială a dioxidului de carbon în gazele de ardere, bar;
p_{H2O} - presiunea parțială a apei în gazele de ardere, bar;
q_{inf} - puterea calorică inferioară, kJ/kg;
F - coeficientul de radiație reciprocă;
A_{ee} - aria echivalentă a ecranului, m^2;
A_r - aria ecranului de tuburi, m^2;
B - debitul de combustibil, kg/h;
G_{ga} - debitul de gaze arse, kg/h;
G_{mp} - debitul fluxului încălzit, kg/h;
H_{ies} - entalpia fluxului parțial vaporizat la temperatura T_{ies}, kJ/kg;
L_{min} - cantitatea stoechiometrică de aer, kmol/kg comb.;
T_{aer} - temperatura aerului preîncălzit, °C;
T_g - temperatura caracteristică a gazelor de ardere în secția de radiație, °C;
T_{in} - temperatura fluxului la intrarea în cuptor, °C;
T_{ies} - temperatura fluxului la ieșirea din cuptor [°C];
T_e - temperatura ecranului, °C;
T_p - temperatura gazelor arse la prag, °C;
α - coeficientul cantității de aer;
Ψ - gradul de ecranare a secției de radiație;
σ - constanta universală a radiației, $5{,}67 \times 10^{-8}$, W/m^2K^4;
δ - abaterea de la amestecarea perfectă a gazelor de ardere conform modelului Belokoni, °C;
α_{min} - valoarea minimă a coeficientului cantității de aer la care arderea este completă;
α_c - coeficientul critic al cantității de aer;
α_{cr} - coeficientul de convecție în secția de radiație, W/m^2 °C];
α_{id} - coeficientul cantității de aer pentru cuptorul ideal;
δ_α - abaterea de la idealitate a cuptorului tubular.

Bibliografie

1. OLTEANU, B., Rev.Chim. (București), **43**, nr. 5-6, 1992
2. CHURCHILL, A.D., Devlopements in Air/Gas Ratio Control, The Institution of Gas Engineers, Londra, noiembrie, 1979
3. HARDY, E.W.C. Combustion Control of Dual Fuel Puckged Boilers by Oxigen Level Feedback, The Institution of Gas Engineering, Londra, noiembrie, 1979
4. KANE, A.L., Hydrocarbon Procesing, august, 1982
5. STANTON, D.B., Hydrocarbon Processing, iulie, 1987
6. PĂTRĂȘCIOIU, Cr., Optimizarea automată a arderii combustibilului în cuptoare tubulare, Teză de doctorat, Universitatea Ploiești, 1994
7. MARINOIU, V. și PARASCHIV, N., Automatizarea proceselor chimice, II, Ed.Tehnică, București, 1992
8. HASMAMEDOV, F.I., Automatizatia upravlenia trubciatimi peciami, Moscova, Himia, 1980
9. LEMNEANU, N., CRISTEA, E. și JIANU, C., Instalații de ardere cu combustibili lichizi, Ed.Tehnică, București, 1982
10. MIHĂESCU, L., CRISTEA, E.D. și PANOIU, N., Arzătoare turbionare, Ed.Tehnică, București, 1986
11. DOBRINESCU, D., Procese de transfer termic și utilaje specifice, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1983
12. MARINOIU, V., PĂTRĂȘCIOIU, Cr., Metode numerice aplicate în ingineria chimică, Ed. Tehnică, București, 1986

Intrat în redacție : 17 IX 1996

MIHAI ZAMFIR

Procese metilante. II.

CZ: 577.1

This paper presents, from the taxonomic and evolutionary biochemistry perspective, the role of the methylative processes in the determination of the structure of the furano-bi-phenylic compounds (probably the most specific for the lichenic metabolism). The spiranic structure of these combination belonging the para-quinone-methanic class is presented and discussed indicating as their probable origin the phenomenon of the prototropic transanular tautomery of the benzenic phenols. Furthermore the interdictive anti-para-quinone-methanic process existing in the structure of a few compounds isolated from the Penicillium genus (a well known constituitive element of the lichenic symbiosis) is also presented. This is also a clear question of taxonomic and evolutionary biochemistry.

Desfășurarea proceselor metilante este prin natura chimică a subiectului (fragmentul C_1) un capitol al metabolismului binar (C, H) dacă lucrurile sunt judecate în mod formal și ținând cont în exclusivitate de aspectul final al structurilor metilante (C_1). Totuși, implicarea metabolismului ternar (C, H, O) în chestiunea genezei acestor fragmente (C_1) se impune ca o necesitate directă, cel puțin în situația grupelor metilen $-CH_2-$, pe care nu întotdeauna le putem separa (cel puțin conceptual) de molecula corespunzătoare (ca posibilă origine) din metabolismul ternar (C, H, O). Ceva mai mult există anumite situații, cum ar fi metabolismul ternar particular (C,H,S) extrem de important (mai ales dacă vor fi considerate descoperirile copleșitor de importante din peștera Movile), care obligă la considerarea structurii metilenice ca un derivat direct al moleculei CH_2O. Este vorba despre un compus foarte simplu. Acesta are o structură ciclică fiind format dintr-o catenă de patru atomi de sulf închisă la capete prin legarea la una și aceeași structură și anume $-CH_2-$. Este greu de a considera un asemenea compus altfel decât ca pe derivatul ciclic al $H-S_4-H$ (acidul tetra sulfhidric) rezultat din condensarea celor doi atomi marginali de H ai săi cu atomul de oxigen al moleculei de aldehidă formică. Chiar dacă mecanismul său de formare ar fi numai în principiu cel menționat de noi, reacția de hidroliză nu conduce la altceva decât la H-S-S-S-S--H și CH_2O. Să precizăm că acest compus este foarte răspândit în compoziția multor macromycete și vom avea confirmarea faptului că cel puțin în etapa evolutivă dinaintea momentului apariției clorofilei, gruparea $-CH_2-$ fiind încă legată foarte puternic de CH_2O ca posibil compus de origine. În orice caz, sub aspectul manifestărilor prin reacții chimice (i.e. procesul hidrolitic menționat) această legătură este încă foarte vizibilă. Acesta este unul (dar nu singurul) dintre motivele pentru care în cele ce vor urma vor fi prezentate unele situații în care survin procese metilante în cadrul metabolismului ternar. Cum unele dintre acestea sunt foarte specifice unor sinteze care țin de metabolismele lichenic și fungic ne-am îngăduit să începem cu prezentarea acestora mai ales ținând seama de poziția lor taxonomică pe care ne vom permite să o exploatăm în oearecare masură în beneficiul taxonomiei biochimice și a biochimiei evolutive (domenii a căror ignorare condamnă însăși evoluția biotehnologiei la un un curs stagnant și sărac în consecințele practice care sunt așteptate de la ea). De aceea în figura 1 sunt prezentați compuși și procese metabolice care caracterizează metabolismul lichenic (și fungic). Compușii sunt, în ordinea prezentării lor, următorii: (I) - acidul panaric (din Brocynea membranacea); (II) - acidul porfiric (din Haemmatoma sp.); (III) - acidul didimic (din Cladonia sp.); (IV) - strepsilina (din Cladonia strepsilis); (V) - acidul pierolichenic (din Pestusaria amara); și acidul (VI) usninic (din Evernia sp., Lecanora sp. Parmelia sp., Cladonia sp. și Nephroma sp. etc). Examinarea compușilor din figura 1 (compuși caracteristici metabolismului lichenic) duce la concluzia că este vorba în toate situațiile de compuși din clasa biodimerilor. Aceștia sunt de două tipuri: biodimeri prin încatenare lineară (depsidele) și biodimeri prin încatenarea ciclizantă (depsidonele și dibenz-furanii). Pentru o mai bună reprezentare a proceselor biogene, care au dus la formarea acestor compuși, unele valențe au fost reprezentate prin săgeți (cazul procesului acilării grupelor -OH fenolice) și cazul metilării nucleelor benzenice în structura dibenzfuranică), iar altele prin săgeți amficefale (cazul eterificărilor dehidrogenante din structura unor benz-furani și a unor depsidone și cazul acilării nucleului benzenic în structurile unor depside și depsidone. De asemenea, au fost folosite în interiorul ciclurilor

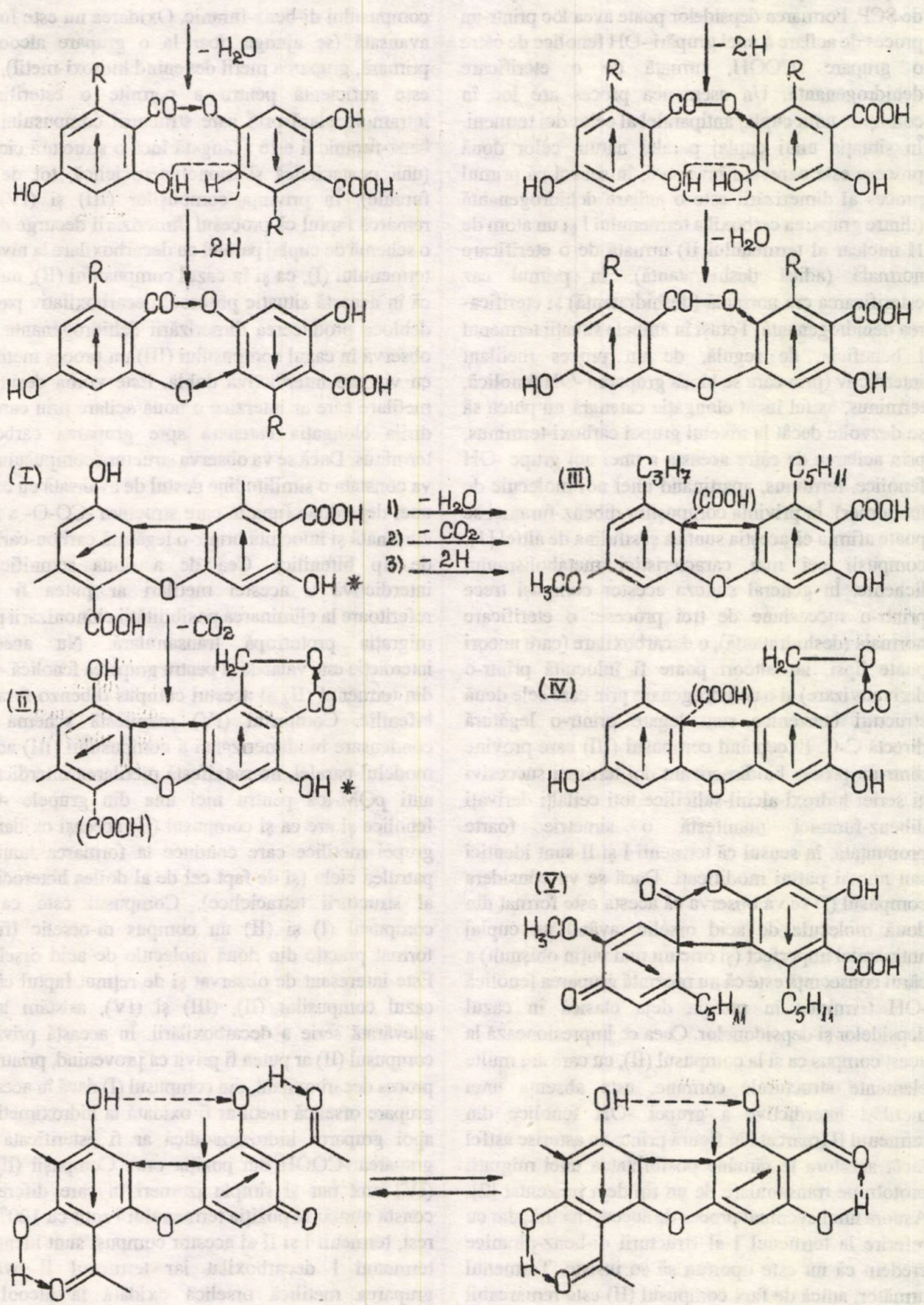


Fig. 1

benzenice săgeți orientate spre radicalul alchilic provenit din siteza primară, pentru a marca în acest fel proveniența respectivei structuri dintr-un proces de SCP. Formarea depsidelor poate avea loc printr-un proces de acilare a unei grupări -OH fenolice de către o grupare -COOH, urmată de o eterificare dehidrogenantă. Un asemenea proces are loc în condițiile unui cuplaj antiparalel al celor doi termeni. În situația unui cuplaj paralel natura celor două procese este oarecum inversată, în sensul că primul proces al dimerizării este o acilare dehidrogenantă (dintre gruparea carboxil a termenului I și un atom de H nuclear al termenului II) urmată de o eterificare normală (adică deshidratantă). În primul caz esterificarea era normală (deshidratantă) și eterificarea dehidrogenantă. Totuși în ambele situații termenul I beneficia, de regulă, de un proces metilant interdictiv (prin care se bloca gruparea -OH fenolică, terminus, astfel încât elongația catenară nu putea să se dezvolte decât la nivelul grupei carboxi-terminus, prin acilarea de către aceasta a unei noi grupe -OH fenolice, terminus, aparținând unei noi molecule de monomer). În privința compușilor dibenz-furanici se poate afirma că aceștia sunt ca și sifulina de altfel [1], compușii cei mai caracteristici metabolismului lichenic. În general sinteza acestor compuși trece printr-o succesiune de trei procese: o eterificare normală (deshidratantă), o decarboxilare (care uneori poate lipsi, iar alteori poate fi înlocuită printr-o derivativizare) și o dehidrogenare prin care cele două structuri benzenice sunt legate printr-o legătură directă C-C. Exceptând compusul (III) care provine dintr-un proces biodimerizant doi termeni succesivi ai seriei hidroxi-alchil-salicilice toți ceilalți derivați dibenz-furanici manifestă o simetrie foarte pronunțată, în sensul că termenii I și II sunt identici sau numai puțini modificați. Dacă se va considera compusul (I) se va observa că acesta este format din două molecule de acid orselic, având un cuplaj antiparalel imperfect (și oricum mai puțin obișnuit) a cărui consecință este că nu prezintă gruparea fenolică -OH terminus în poziția deja clasică în cazul depsidelor și depsidonelor. Ceea ce impresionează la acest compus ca și la compusul (II), cu care are multe elemente structurale comune, este absența unei metilări interdictive a grupei -OH fenolice din termenul II (marcată în figură printr-un asterisc astfel încât acestora le rămâne posibilitatea unei migrații prototrope transanulare de un tip deja prezentat [2]. Asupra unui eventual proces de aceeași natură, dar cu referire la termenul I al structurii di-benz-piranice credem că nu este oportun să se insiste. Termenul următor, adică de fapt compusul (II) este remarcabil prin deosebirile sale structurale în raport cu compusul (I). Este vorba despre un proces ceva mai frecvent la di-benz-furanii lichenici și anume decarboxilarea, și de un proces ceva mai rar, dar cu atât mai interesant tocmai datorită acestui fapt. Procesul este o oxidare a grupării CH_3 cu care începe sinteza structurii celui de-al doilea termen al compusului di-benz-furanic. Oxidarea nu este foarte avansată (se ajunge doar la o grupare alcoolică primară, gruparea metil devenind hidroxi-metil), dar este suficientă pentru a permite o esterificare intramoleculară prin care structurii compusului di-benz-furanic îi este adăugată încă o structură ciclică (una pentaciclică și monoheterociclică, tot de tip furanic). În privința compușilor (III) și (IV) se remarcă faptul că procesul dimerizării decurge după o schemă de cuplaj paralel cu decarboxilare la nivelul termenului (I), ca și în cazul compusului (II), numai că în această situație procesul decarboxilativ pare a debloca producerea dimerizării dehidrogenante. Se observă în cazul compusului (III) un proces metilant cu valoare interdictivă dublă. Este vorba despre o metilare care ar interzice o nouă acilare prin care ar dirija elongația catenară spre gruparea carboxi-terminus. Dacă se va observa structura compusului se va constata o similitudine destul de avansată cu cea a unei depsidone (una în care structura -CO-O- a fost eliminată și înlocuită printr-o legătură carbon-carbon de tip bifenilic). Cea de a doua semnificație interdictivă a acestei metilări ar putea fi cea referitoare la eliminarea posibilității chinonizării prin migrația prototropă transanulară. Nu aceeași interdicție este valabilă și pentru gruparea fenolică -OH din termenul (II) al acestui compus dibenzo-furanic bifenilic. Compusul (IV) manifestă schema de condensare biodimerizantă a compusului (III) adică modelul paralel, nu manifestă metilarea interdictivă anti *p*QM-ică pentru nici una din grupele -OH fenolice și are ca și compusul (II) aceeași oxidare a grupei metilice care conduce la formarea unui al patrulea ciclu (și de fapt cel de al doilea heterociclu al structurii tetraciclice). Compusul este ca și compusul (I) și (II) un compus di-orselic (fiind format practic din două molecule de acid orselic). Este interesant de observat și de reținut faptul că în cazul compușilor (II), (III) și (IV), asistăm la o adevărată serie a decarboxilării. În această privință compusul (II) ar putea fi privit ca provenind, printr-un proces decarboxilant, din compusul (I) dacă în această grupare orselică metil ar fi oxidată la hidroximetil și apoi gruparea hidroximetilică ar fi esterificată cu gruparea -COOH din poziția *orto*. Compușii (II) și (IV) sunt pur și simplu izomeri în care diferența constă numai în poziția termenului I rotit cu 120°. În rest, termenii I și II ai acestor compuși sunt identici, termenul I decarboxilat iar termenul II având gruparea metilică orselică oxidată la alcool și alcoolul esterificat cu gruparea -COOH din poziția orto. O situație oarecum similară se întâlnește și la anumite depside mai ales depsidone, unde tot în termenul II gruparea metilică orselică suferă procese

oxidative urmate de ciclizări prin efectul acilant al grupei -COOH din poziția orto-. În cazul depsidonelor înlocuirea legăturii -CO-O- printr-o legătură directă de tip bifenilic ar conduce chiar la structura bifenil-dibenz-furanică. În lumina acestui proces (decarboxilarea) este explicabil că grupele carboxil (în termenul I) nu sunt beneficiare ale unui proces de metilare, deoarece un asemenea proces ar avea un caracter interdictiv pentru decarboxilare sau pentru reacțiile grupei-COOH. Reținem totuși la compușii (II) și (IV) reacția metilului orselic din termenul II cu gruparea COOH, insistând însă asupra faptului că este vorba despre o grupare metil constitutivă, iar nu despre o grupare metil provenită dintr-un proces metilant. O poziție cu totul specială o ocupă compușii (V) și (VI), ambii rezultați ai unor procese metilative pe cât de evidente și caracteristice tot pe atât de interesante sub raportul rolului lor de dirijare a formării structurii finale a compușilor. Compusul (V) are unele particularități foarte interesante. Din punct de vedere al celor doi termeni el este oarecum simetric. Cei doi termeni provenind probabil ambii din același compus amil-hidroxi-salicilic. În acazul termenului I rotit cu 60° față de poziția de condensare paralelă (↑↑), care se observă la compusul (III) și (IV) se observă o schimbare a grupei fenolice -OH salicilice care, din poziția *orto* față de gruparea -COOH, ajunge în poziția *meta*. Această particularitate ar putea să aibă două explicații sau să fie necesitată de două cerințe structurale ale compusului. O primă cerință ar fi îndepărtarea grupei -OH fenolice din poziția *orto* față de legătura C-C bifenilică, astfel încât să se prevină închiderea unui ciclu furanic prin eliminarea unei molecule de apă între această grupare fenolică -OH și cea angajată în legătura esterică realizată cu gruparea -COOH. O a doua cerință ar fi fost aceea de a nu jena reactivitatea grupei COOH. Gruparea fenolică -OH translocată manifestă o metilare interdictivă exact ca la grupa fenolică -OH terminus a depsidelor și a depsidonelor, conducând nu numai la ideea unei anumite omologii, dar și la concluzia unei înrudiri a acestor trei categorii de compuși lichenici, pentru care o regulă structurală ar fi prezența metilului interdictiv la nivelul grupei -OH terminus, cu rol de orientare a sensului procesului dimerizat. Aceeași grupare $-CH_3$ manifestă și un alt rol interdictiv, un rol interdictiv în raport cu stabilirea unei legături de hidrogen (L_H) între atomul de oxigen al grupei >CO și atomul de H al grupei fenolice -OH (substituit de gruparea CH_3). În fine, dar nu în ultimul rând, să observăm pentru compusul în discuție existența în termenul I a unei structuri chinonice și anume a unei *p*QM (parachinometanice). O asemenea structură este consecința formării dehidrogenante a legăturii bifenilice. Ori această dehidrogenare nu poate avea loc în cazul unei structuri benzenice deoarece poziția *para* față de gruparea -OH fenolică este ocupată de gruparea -COOH (de ce nu se pune problema celeilalte grupări fenolice -OH este o altă problemă și nu una chiar foarte simplă). În aceste condiții pentru a nu elimina gruparea COOH (care urma să realizeze structura ciclică (de ce ea? greu de spus) singura soluție era transferul de undeva a unui atom de H care să poată fi eliminat. Astfel, a apărut migrarea prototropă transanulară a atomului de H al grupei -OH fenolice, un fenomen analog echilibrului antronă $\rightleftharpoons$ antrol, dar mult mai rar și mai puțin cunoscut în cazul inelului benzenic [3]. Revenirea la structura benzenică după stabilirea structurii bifenilice nu era posibilă decât prin decarboxilare și revenirea atomului de H la gruparea fenolică -OH. Acest lucru devine imposibil prn realizarea structurii esterice. Ceea ce face însă din compusul (V) un compus cu adevărat excepțional este faptul că în structura sa există (și pornesc din același punct, adică extremitatea necetonică a unui sistem *p*QM-ic) atât legătura esterică a depsidonelor, cât și legătura bifenilică a dibenz-furanilor bifenilici (cea de a treia categorie de compuși lichenici caracteristici. Faptul că acest legături își au originea în același punct face din acest compus o adevărată fosilă biochimică prin care se dovedește limpede legătura dintre depside, depsidone și compușii furano-bifenilici. Am spus că se dovedește această legătură dar aceasta nu înseamnă că acest compus ar dovedi și cum s-a făcut această legătură, adică în ce fel s-a propus divergența evolutivă a celor trei căi metabolice care au condus la formarea celor trei grupe de compuși. În fine, să remarcăm faptul că în absența metilării protonul grupei -OH fenolice putea să se fixeze la atomul de oxigen al ciclului furanic, determinând producerea procesului decarboxilativ și transferarea stării chinonice la nivelul unei structuri orto chinonice. Închiderea "normală" apoi a ciclului furanic pe calea unei eterificări dehidrogenante nu ar mai fi fost apoi o problemă, compusul ajungând la structura paralelă (↑↑) a compusului (III) cu care are în comun metilarea -OH fenolic terminus. Este deci posibil ca gruparea $-CH_3$ să fie cheia stabilității acestei ciudate structuri a acestui compus, adevărata fosilă biochimică. Dar dacă acest compus este în multe privințe unul excepțional, prezența structurii pQM-ice îl face încă și mai interesant, însă nu și singular. În acest sens compusul (VI) are avantajul de a fi unul deosebit de insistent studiat. Compusul este și el, ca și compusul (IV), tot un compus destul de simetric, în sensul că este format din doi termeni care au aceeași identitate, având ambii aceeași structură de metil-acetil-floroglucină. Așa cum se poate observa compusul poate adopta o mulțime de structuri izomere derivate de la cele două unități structurale ale sale. Cu toate acestea sunt cunoscute și bine caracterizate numai două dintre acestea [4] pentru care sunt bine

individualizate şi localizate trei L_H (legături de hidrogen). Ca şi la compusul precedent şi în cazul de faţă structura conţine o configuraţie de tip *p*QM-ic (în echilibru cu una *o*QM-icâ). Această structură este posibilă numai datorită gruparii metilice care alchilează structura acetil fluoroglucinică (şi care din acest motiv a fost reprezentată printr-o săgeată care înţeapă structura benzenică). Se va observa faptul că structura pQM-icâ este cea care permite stabilirea legăturii C-C tip bifenilic. Pentru a se putea realiza această legătură (pe calea dehidrogenării), în poziţia *para* faţă de gruparea -OH fenolică acolo unde este gruparea $-CH_3$ ar trebui să existe un atom de H care să poată fi eliminat. Şi cum în cazul structurii un asemenea atom de hidrogen nu există, el va apare în vecinătatea grupei $-CH_3$ printr-un proces de migrare prototropă transanulară. Această migrare este un proces reversibil şi de obicei echilibrul este practic total deplasat spre structura fenolică. În această situaţie însă prin eliminarea atomului de hidrogen ca urmare a a formării unei noi legături C-C, structura pQM-icâ devine stabilă. Cel care împiedică revenirea la structura fenolică este tocmai radicalul metil. Din acest motiv constatăm că această grupare CH_3 are un rol interdictiv în raport cu formarea structurii fenolice şi un rol determinant în menţinerea structurii *p*QM-ice. Se poate deci afirma că această grupare metil este una pro-QM-icâ. Este de asemenea interesant să constatăm faptul că în membrul I al compusului edificarea unei asemenea structuri *p*QM-ice la nivelul grupei CH_3 nu este posibilă fiind ferm interzisă de existenţa legăturii eterice care participă la realizarea ciclului furanic. Cu alte cuvinte compusul este obligat să conţină una şi aceeaşi unitate, odată în formă chinonică (adică oxidată) şi altădată în formă fenolică (adică redusă) adică o structură prin care se realizează de regulă moleculele coloranţilor. Compusul rămâne însă deosebit de interesant şi din cauza structurii monomerului care stă la baza structurii sale. Examinarea structurii acestui compus se va dovedi a fi deosebit de interesantă mai ales sub aspectul biosintezei sale, aşa cum se va vedea în figura 2. Compuşii din figura 2 sunt în ordinea prezentării lor următorii: (VI)-eugenonă (din uleiul eteric de Eugenia caryophyllata); - (VII)-2,4,6-trimetoxiacetofenonă (din tuberculii de Lycoris radiata); (VIII)-acidul ciclopolic şi (IX)-acidul ciclopaldic (ambele din Penicillium cyclopium) (X)-acidul dihidrogladiolic şi (XI)-acidul gladiolic (ambele din Pencillium gladioli); (XII)-acidul piperonilic (din uleiul eteric de Piper longum şi Melicope simplex); (XIII)-piperonal şi (XIV)-metilvanilină (din Eryngium poterium). După cum se poate observa din prima schemă din figura 2 sinteza monomerului din a cărui dimerizare se formează compusul (VI), este una de o extremă simplitate. Ea constă în condensarea a 4 moli de CH_3-CO-S-CoA şi ciclizarea ulterioară cu formarea unui derivat ciclic tricetonic prin a cărui enolizare se formează acetil-floroglucina. Metilarea, ultimul proces, este cel care defineşte identitatea monomerului. Modelul acestei sinteze este unul de SCP, dar fără avans, la ciclizare participând grupa carboxil (care la sinteza acidului metil-orselic şi a omologilor săi rămâne în exteriorul ciclului în poziţia orto faţă de catena alchilică). Asupra acestui tip de SCP am insistat atunci când am prezentat în mod sistematic şi detaliat tipurile de sinteză a derivaţilor fenilalchilici [5]. Este destul de uşor de observat că în asemenea condiţii izomerizările sunt încă suficient de posibile. Eliminarea acestor posibilităţi este realizată tot prin procese interdictive de metilare. Aşa se formează de exemplu compusul (VII) care este derivatul trimetilat al precursorului monomerului din care se formează compusul (V). În privinţa compusului (VII) este de observat faptul că grupele metoxil din poziţia *orto* faţă de grupa acetil fac imposibilă formarea unei structuri furanice. Aceasta ar putea să apară prin adiţia grupei fenolice -OH la legătura dublă formată prin enolizarea grupei acetil şi eliminarea apoi a unei molecule de apă de pe urma grupei -OH alcoolice α-furanice. O asemenea posibilitate este eliminată prin metilarea grupelor -OH fenolice din poziţiile orto (în raport cu catena acetilică). Datorită procesului metilant al grupei -OH fenolice din poziţia para faţă de gruparea acetil, devine imposibilă migrarea transanulară prototropă cu formarea consecutivă a unui derivat *p*QM-ic enolic (ce ar putea ulerior elimina un mol de apă lungind sistemul pQM-ic cu o LD cumulată). Putem spune prin urmare că prin aceste procese metilative reactivitatea compuşilor este limitată în mod drastic. În ceea ce priveşte compusul (VI) a cărui sinteză decurge în mod asemănător în schema din figura 2 au fost prezentate două situaţii pe care metilarea grupelor fenolice -OH din poziţiile *orto* le interzice. Este vorba de o interdicţie de tip antinaftalinic, materializată în imposibilitatea eliminării ciclizante a unui mol de apă între gruparea -OH fenolică, din poziţia orto faţă de catenă şi atomul de hidrogen al grupei metil din extremitatea catenei. Evident, după un asemenea proces condensativ prin cele două grupe carbonilice ale celui de al doilea ciclu benzenic din structura naftalinei ar fi liber să se izomerizeze formând 1,3-dimetoxi-6,8 dihidroxi naftalină. Toată această cale de reacţie are un singur impediment - gruparea metil alchilantă a grupei -OH fenolice din poziţia orto în raport cu catena laterală diacetilică. În fine, aceeaşi grupare metilică are, în acelaşi timp, şi o funcţie interdictivă pe care am numit-o antiflavonică datorită faptului că gruparea -OH fenolică, dacă ar fi fost blocată metilant, ar fi putut să se adiţioneze la legătura dublă a ultimei grupări carbonilice (vezi figura) închizând un ciclu piranic, iar acesta putea deveni apoi pironic prin eliminarea unei molecule de apă.

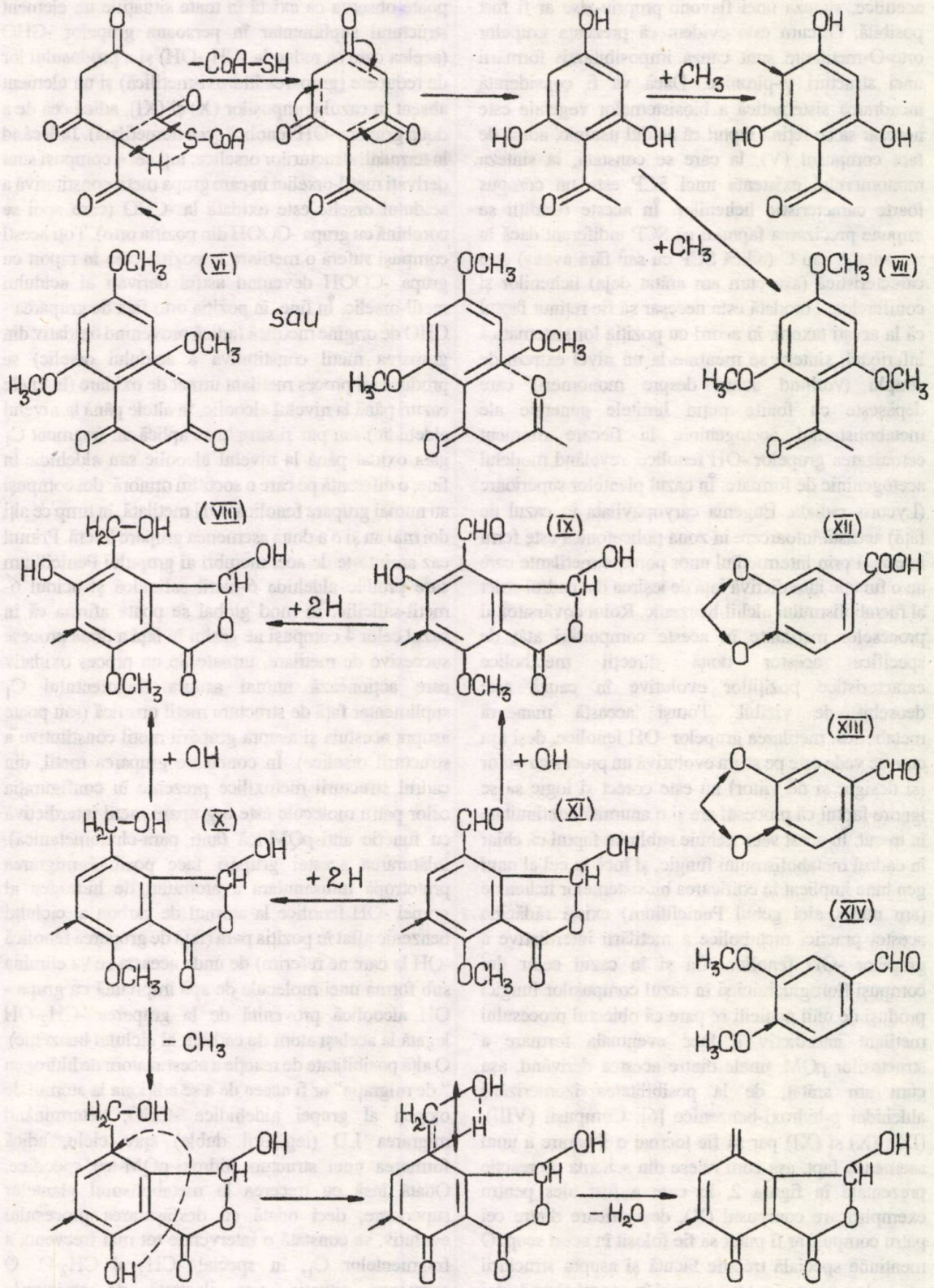

-CoA-SH
S-CoA
+ CH3
+CH3
(VI)
sau
(VII)
(VIII)
(IX)
(XII)
+2H
(XIII)
+ OH
+ OH
(X)
(XI)
+2H
(XIV)
- CH3
- H2O

Fig. 2

Dacă sinteza catenei începe cu o grupă malonil și apoi continuă cu una acetil înainte de cele două grupe acetilice, sinteza unei flavone propriu-zise ar fi fost posibilă. Oricum este evident că prezența grupelor orto-O-metilante sunt cauza imposibilității formării unei structuri γ–pironice. Dacă va fi considerată încadrarea sistematică a biosistemelor vegetale este necesar să se rețină faptul că acidul usninic, adică de fapt compusul (V), la care se constată, la sinteza monomerului existenta unei SCP este un compus foarte caracteristic lichenilor. În aceste condiții se impune precizarea faptului că SCP indiferent dacă în varianta A sau C (adică SCP cu sau fără avans) este caracteristică (așa cum am arătat deja) lichenilor și coniferelor. Totodată este necesar să fie reținut faptul că la acești taxoni, în acord cu poziția lor sistematică inferioară, sinteza se menține la un nivel extrem de simplu (vorbind acum despre monomeri) care depășește cu foarte puțin limitele generale ale metabolismului acetogeninic în fiecare moment cetonizarea grupelor -OH fenolice, revelând modelul acetogeninic de formare. În cazul plantelor superioare (Lycoris radiata, Eugenia caryophyllata în cazul de față) această întoarcere în zona policetonică este ferm interzisă prin intermediul unor porcese metilante care au o funcție interdictivă față de ieșirea din cadrul strict al metabolismului alchil-benzenic. Rolul covârșitor al proceselor metilante în aceste comportări atât de specifice acestor două direcții metabolice caracteristice pozițiilor evolutive în cauză este deosebit de vizibil. Totuși această manevră metabolică, metilarea grupelor -OH fenolice, deși așa cum se vede este pe scara evolutivă un proces cu viitor (și desigur și de viitor) nu este corect și logic să se ignore faptul că procesul are și o anumită continuitate în trecut. În acest sens trebuie subliniat faptul că chiar în cadrul metabolismului fungic, și încă în cel al unui gen bine implicat în edificarea biosistemelor lichenice (am numit aici genul Penicillium) există rădăcina acestei practici metabolice a metilării interdictive a grupelor -OH fenolice. Ca și în cazul celor doi compuși floroglucinici și în cazul compușilor fungici produși de unii penicili se pare că obiectul procesului metilant interdictiv îl face eventuala formare a structurilor *p*QM, unele dintre acestea derivând, așa cum am arătat, de la posibilitatea izomerizării aldehidei *p*-hidroxi-benzenice [6]. Compușii (VIII), (IX), (X) și (XI) par să fie tocmai o ilustrare a unui asemenea fapt, așa cum reiese din schema de reacție prezentată în figura 2, în care a fost ales pentru exemplificare compusul (X), deși oricare dintre cei patru compuși ar fi putut să fie folosit în acest scop. O mențiune specială trebuie făcută și asupra structurii generale a acestor patru compuși în sensul abundenței fragmentelor C_1 cu care nucleul benzenic este practic încoronat pentru compușii (VII) și (VIII) neexistând nici o poziție nesubstituită) rămânând numai două poziții în care substituenții sunt hidroxilici (liberi sau metilați). De altfel, dacă se compară structura acestor compuși cu structurile orselice și metil-orselice se poate observa că există în toate situațiile un element structural suplimentar în persoana grupelor -CHO (acelea care se reduc la $-CH_2-OH$) și a produsului lor de reducere (gruparea hidroxi-metilică) și un element absent în cazul compușilor (X) și (XI), adică cea de a doua grupare -OH fenolică (cea nemetilată). Judecând în termenii structurilor orselice, toți cei 4 compuși sunt derivați metil-orselici în care grupa metil constitutivă a acidului orselic este oxidată la -CHO (care apoi se combină cu grupa -COOH din poziția orto). Toți acești compuși suferă o metilare în poziția para în raport cu grupa -COOH devenind astfel derivați ai acidului metil-orselic. În fine, în poziția orto față de gruparea -CHO de origine metilică (adică provenind oxidativ din gruparea metil constitutivă a acidului orselic) se produce un proces metilant urmat de oxidare (în unele cazuri până la nivelul alcoolic, în altele până la nivelul aldehidic) sau pur și simplu se aplică un fragment C_1 gata oxidat până la nivelul alcoolic sau aldehidic.În fine, o diferență pe care o socotim minoră: doi compuși au numai grupare fenolică -OH metilată, în timp ce alți doi mai au și o a doua asemenea grupare liberă. Primul caz amintește de acei membri ai grupului Penicillium care produc aldehida 6-metil salicilică și acidul 6-metil-salicilic. În mod global se poate afirma că în cazul celor 4 compuși ne găsim în fața a două procese succesive de metilare, urmate de un proces oxidativ care acționează numai asupra fragmentului C_1 suplimentar față de structura metil orselică (sau poate asupra acestuia și asupra grupării metil constitutive a structurii orselice). În concluzie gruparea metil, din cadrul structurii metoxilice prezente în configurația celor patru molecule este o grupare metil interdictivă cu funcție anti-*p*QM-ică (anti para-chinometanică). Înlăturarea acestei grupări face posibilă migrarea prototropă transanulară a atomului de hidrogen al grupei -OH fenolice la atomul de carbon al ciclului benzenic aflat în poziția para (față de gruparea fenolică -OH la care ne referim) de unde aceasta se va elimina sub forma unei molecule de apă împreună cu grupa -OH alcoolică provenită de la gruparea $-CH_2-OH$ legată la același atom de carbom al ciclului benzenic). O altă posibilitate de reacție a acestui atom de hidrogen " de migrație" ar fi aceea de a se adiționa la atomul de oxigen al grupei aldehidice -CHO, determinând migrarea LD (legăturii duble) spre ciclu, adică formarea unei structuri hidroxi-pQM-ice specifice. Odată însă cu trecerea la metabolismul plantelor superioare, deci odată cu desfășurarea procesului evolutiv, se constată o intervenție tot mai frecventă a fragmentelor C_1, în special $-CH_3$ și CH_2-O. O asemenea situație este ilustrată de structurile compușilor (XII), (XIII) și (XIV). Aceste alchilări C_1 sunt în cele mai multe situații procese interdictive care de regulă au sensul unor acte anti-orto-chinonice și în unele situații anti *p*QM-ice. Așa cum se poate observa

cu multă ușurință în structura compusului (XII)-acidul piperonilic (sintetizat de Piper longum) existența celor două grupe -OH fenolice aflate una față de alta în poziția orto este o configurație orto chinogenă în circumstanțe metabolice oxidative. Acest potențial chinogen este perfect eliminat print-un proces derivativ metilenic. Acest compus este unul deosebit de important datorită faptului că el reprezintă prima etapă (și totodată și dovada) a desfășurării cel puțin în Piper longun a unui proces de SCF. Existența acestui tip de blocare a unei structuri ortochinogene (ea însăși rezultatul unui proces oxidativ oxidrilant secundar în raport cu sinteza acetogeninică primară de tip SCF) adică prin ciclizare metilenică este și o dovadă a faptului că sinteza acetogeninică de tip SCF este un proces caracteristic etapelor superioare ale evoluției fitosistemelor. O situație interesantă o prezintă perechea de compuși (XIII) și (XIV) în care metilarea și metilenizarea au un rol interdictiv dublu: pe o parte anti-o-chinonic, așa cum s-a arătat mai înainte pentru compusul (XII), iar pe de altă parte un rol interdictiv anti-pQM-ic. Ceea ce însă conferă o valoare de principiu cu totul excepțională exemplului acestei perechi de compuși este faptul că ambii sunt sintetizați în unul și același taxon, ceea ce dovedește două lucruri. Primul este cel referitor la faptul că pentru taxon ambele soluții (fie ca interdicția anti-chinonică fie ca interdicție anti-pQM-ică) sunt echivalente pentru taxon. Sau cu alte cuvinte surprindem momentul metabolic deosebit de rar în care taxonul recunoaște echivalența acestor soluții structurale pe care le practică parale. Absența opțiunii în favoarea uneia dintre soluții sugerează faptul că surprindem un moment în care se produce o bifurcare. Al doilea fapt, reieșit din această situație ar fi acela că după metilarea uneia dintre grupele fenolice -OH gruparea alchilantă ($-CH_3$) va face obiectul unui nou proces enzimatic prin care va alchila și cea de a doua grupă fenolică -OH. Este foarte posibil ca în această situație cele două procese enzimatice să decurgă cu menținerea contactului cofactorului caracteristic (probabil acidul tetrahidrofolic) cu fragmentul C_1 angajat în cele două procese.În această situație se ridică problema care dintre cele două grupe fenolice -OH va fi cea care începe procesul. Din considerații care țin de logica funcțiunii dublu interdictivă a acestor derivativizări credem și susținem că prima grupă metilată este cea din poziția para față de grupa -CHO. În acest fel se obține chiar de la început efectul anti-*orto*-chinonic și totodată și cel anti *p*QM-ic, urmând ca cea de a doua etapă (fie ea o nouă metilare, fie alchilare metilenică) să desăvârșească procesul. În figura 2 pentru cei trei compuși am figurat legătura O-C care leagă ciclul de atomul de oxigen printr-o săgeată în cazul grupei -OH suplimentare în raport cu schema de sinteză acetogeninică (subliniid astfel originea sa într-un proces secundar de sinteză printr-un proces hidroxilant). Rămâne însă pentru moment fără răspuns întrebarea, pentru care motiv, cu prețul unor asemenea manevre sintetice (nu chiar simple) se formează o asemenea structură orto dihidroxilică prin care sunt introduse în moleculă un potențial *o*-chinogen (care va rămâne compusului definitiv) și un potențial de formare a unei structuri *p*-QM-ice (care va dispare, oarecum, odată cu avansarea procesului SCF)?

Bibliografie

1. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (București), **48**, nr. 2, 1997, p. 165
2. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (București), **48**, nr. 2, 195, p. 179
3. NENIȚESCU, C.D., Chimie organică, II, p. 509, ediția a VI-a, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1968
4. BODEA, C., Biochimie vegetală, II, p. 1799, Ed. Academiei RSR, 1965
5. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (București), **45**, nr. 10 1994,, p. 1176
6. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (București), **45**, nr. 2 10, 1994, p. 925

REVISTA DE CHIMIE

Redacția CHIMINFORM DATA S.A., București, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202
telefon: 637 25 93 sau 637 65 00 int. 16
cont virament 401440101, B.C.R., Filiala Plevnei, București,
cont valută 472.101.600.680, B.C. R., Filiala sector VI
cod fiscal 434 344

Corectura: Amelia Constantinescu
Tehnoredactare computerizată : Mihaela Bejan

Editare : CHIMINFORM DATA S.A.

REVISTA DE CHIMIE
materiale plastice

Singurele reviste de specialitate care se difuzează în 34 de ţări, editate de

Calea Plevnei nr.139, sector 6
77131, C.P. 12 - 202
Telefon: 6 37 25 93
Fax: 222 91 65

Oferă celor interesaţi posibilitatea de a insera în paginile lor

RECLAME

în limba română şi în limbi de circulaţie internaţională, pentru orice fel de activitate, pe baza materialelor clienţilor sau a propunerilor acestora !

VERDER

GRUPUL INDUSTRIAL VERDER

☞ Vă oferă întotdeauna soluţia tehnică ideală:

- Pompe centrifugale prevăzute cu cuplaj magnetic pentru vehicularea lichidelor agresive din punct de vedere chimic
- Pompe cu dublă membrană acţionate cu aer comprimat pentru vehicularea lichidelor agresive din punct de vedere chimic, vâscoase şi încărcate cu particule abrazive
- Pompe peristaltice industriale pentru vehicularea lichidelor agresive din punct de vedere chimic, vâscoase şi încărcate cu particule abrazive
- Pompe pentru transvazarea lichidelor agresive din butoaie
- Pompe dozatoare pentru lichide agresive din punct de vedere chimic, vâscoase şi încărcate cu particule abrazive
- Mixere statice şi dinamice pentru amestecare, omogenizare şi dizolvare, destinate lichidelor cu orice viscozitate
- Instalaţii de tratare a apei cu ClO_2 (alternativa la clorinare)
- Instalaţii de tratare a apei cu ozon
- Instalaţii pentru realizarea soluţiilor de floculanţi şi dozarea acestora în sisteme
- Instalaţii pentru prevenirea depunerilor în conducte
- Senzori şi aparatură de măsură şi control pentru determinarea parametrilor de proces şi calitate a apei (*p*H, potenţial redox, O_3, O_2, Cl_2, ClO_2, conductivitate electrică)
- Aparatură de laborator pentru sitare, măcinare şi amestecare
- Pompe de vid

VERDER ROMÂNIA vă aşteaptă oricând, pentru a vă oferi detalii tehnice şi comerciale !

VERDER ROMÂNIA SRL
Şoseaua Viilor nr.79
Bucureşti 5
Tel.:401 - 3354592
Fax.: 401 - 3373392

Solutions in Pumping technology

Filiale în: Anglia, Austria, Belgia, Cehia, Franţa, Germania, Norvegia, Olanda, Polonia. România şi S.U.A.

a european VERDER *company*

PERUSE THE ROMANIAN PUBLICATIONS:

REVISTA DE CHIMIE

materiale plastice

which keep you informed about the most recent progress achieved in the field of chemical processes, chemical engineering and chemical equipment research; these magazines also publish articles concerning the production scientifical organization, products quality, new products and grades, technical personnel training and specialization.

On request, the editorial staff can dispatch the whole translation of entire articles or more complete abstracts.

Subscriptions can be made at the following address:
CHIMINFORMDATA S.A. ROMANIA, Bucharest,
139, Calea Plevnei, sector 6, POB 12-202,
Telephone: 40+(0)1 637 65 00/16 or 40+(0)1 637 25 93,
Fax: 40+(0)1 222 91 65

Subscription price : US$ 144/Yr. for **Revista de Chimie**

US$ 60/Yr. for materiale plastice

SOCIETATEA COMERCIALA
"TURNU" - S.A.
TURNU MĂGURELE

TEL. (047)412620,411320 - FAX (01)3123693

UNA DIN MARILE UNITAŢI PRODUCĂTOARE DE INGRĂŞĂMINTE CHIMICE DIN ROMÂNIA CU PESTE 30 DE ANI ACTIVITATE ÎN DOMENIU.

PRODUCE SI COMERCIALIZEAZA :

- ACID SULFURIC TEHNIC
- ACID FOSFORIC TEHNIC
- ACID AZOTIC
- SARURI DE FLUOR
- SULFAT DE ALUMINIU
- INGRASAMANT FOLIAR
- AMONIAC TEHNIC
- AZOT LICHID
- OXIGEN TEHNIC
- UREE
- AZOTAT DE AMONIU
- NITROCALCAR GRANULAT SI PERLAT
- INGRASAMINTE COMPLEXE CU SOLUBILITATE TOTALA IN APA (DAP, NP si NPK)
- INGRASAMINTE COMPLEXE CU SOLUBILITATE PARTIALA IN APA (NITROFOSFATI , NP si NPK)

- PARTENER DE INCREDERE IN AFACERI CU FIRME DIN PESTE 50 DE TARI
- AMPLASAMENT IDEAL - POSIBILITATEA UNUI TRANSPORT FLUVIAL
- OFERA LA EXPORT MARI CANTITATI DE :

  - UREE
  - NITROCALCAR
  - INGRASAMINTE COMPLEXE

NU EZITATI SA NE CONTACTATI !
ADRESA NOASTRA ESTE:
S.C. TURNU S.A.
TURNU MAGURELE
STR. PORTULUI, NR. 1, COD 0750
TELEORMAN

NOU !

Ferestre şi uşi din PVC "RAMPLAST 2000" pentru construcţii
Profile pentru ferestre şi uşi din PVC
Panouri din PVC "PANPLAST" pentru construcţii
Panouri "OLTPAN" tip sandwich (foaie de tablă + poliuretan) pentru construcţii

OLTCHIM

vă oferă:

- policlorură de vinil suspensie (PVC-s)
- policlorură de vinil granule
- oxoalcooli (octanol, *n*-butanol, *iso*-butanol)
- solvenţi cloruraţi (percloretilenă, tetraclorură de carbon, clorură de etil, metil cloroform)
- hidroxid de sodiu (soluţie 50%, solid şi fulgi)
- apă oxigenată
- polieteri
- tiocoli polisulfidici
- ambalaje COEx de 1 litru şi 5 litri
- ambalaje COEx pentru pesticide
- produse fitosanitare pentru agricultură (insecticide, fingicide, erbicide şi acaricide)
- produse pentru tratarea seminţelor
- produse avicole
- nutreţuri combinate şi furaje concentrate
- conserve din carne
- conserve din legume şi fructe
- băuturi răcoritoare
- concentrate din fructe

OLTCHIM ROMANIA

Rm .Vâlcea; Str. Uzinei nr.1;
tel 050 / 736101 - 5; 050 / 730001 - 5; fax 050 / 735030; 050 / 730877

CHIMINFORM DATA S.A.

Mai 1997, Vol.48
Chem. Abs.
RCBUAU 48 (5) - 1997
ISSN 0034 - 7752

E1446 FF
8 000000 432438

REVISTA DE CHIMIE

5 '97

CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICĂ
UTILAJ CHIMIC
BIOTEHNOLOGIE
PROTECȚIA MEDIULUI
DIN ISTORIA CHIMIEI
MARKETING-MANAGEMENT

FONDATĂ ÎN ANUL 1949

NOU !

Ferestre şi uşi din PVC "RAMPLAST 2000" pentru construcţii
Profile pentru ferestre şi uşi din PVC
Panouri din PVC "PANPLAST" pentru construcţii
Panouri "OLTPAN" tip sandwich (foaie de tablă + poliuretan) pentru construcţii

OLTCHIM

vă oferă:

- policlorură de vinil suspensie (PVC-s)
- policlorură de vinil granule
- oxoalcooli (octanol, *n*-butanol, *iso*-butanol)
- solvenţi cloruraţi (percloretilenă, tetraclorură de carbon, clorură de etil, metil cloroform)
- hidroxid de sodiu (soluţie 50%, solid şi fulgi)
- apă oxigenată
- polieteri
- tiocoli polisulfidici
- ambalaje COEx de 1 litru şi 5 litri
- ambalaje COEx pentru pesticide
- produse fitosanitare pentru agricultură (insecticide, fingicide, erbicide şi acaricide)
- produse pentru tratarea seminţelor
- produse avicole
- nutreţuri combinate şi furaje concentrate
- conserve din carne
- conserve din legume şi fructe
- băuturi răcoritoare
- concentrate din fructe

OLTCHIM ROMANIA

Rm .Vâlcea; Str. Uzinei nr.1;
tel 050 / 736101 - 5; 050 / 730001 - 5; fax 050 / 735030; 050 / 730877

MINISTERUL INDUSTRIEI

REVISTA DE CHIMIE

București ◆ România

mai 1997
vol. 48, pag. 379 - 484
Chem. Abs.:
RCBUAU 48 (5) 379 - 484 (1997)
ISSN 0034-7752

5

COLEGIUL DE REDACȚIE:
PETRU FILIP (președinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreședinte)
ALEXANDRU T. BALABAN, FLORIN BADEA, GEORGE E. BAIULESCU, ȘTEFAN DOGARU, PETER GLÜCK, IONEL HAIDUC, SILVIU ISTRĂTESCU, VALERIU V. JINESCU, DUMITRU MARGHITA, ADRIAN MĂGUREANU, MIHAI PARASCHIV, OLIVIU POPA, IOAN PREJMEREANU, CONSTANTIN ROIBU, RODICA VÎLCU, ION ZGÎIA, PAUL GH. ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ (redactor șef); DOINA BARBOS (redactor de rubrică)

M. VÎNĂTORU și T.J. MASON	383-387	Ultrasunetele, o altă formă de energie ca promotor al reacțiilor chimice. I. Sonochimia
ANCA NICOLAE, SIMONA STOIA și O. MAIOR	388-394	Derivați funcționali de la 5-formilprotocatehaldehidă – sinteză și activitate antimicrobiană
GETA IRIMIA, RALUCA MOCANU, R. OLARIU și I. SĂRGHIE	395-398	Studiul cantitativ al complecșilor de Ni(II) și Mn(II) cu o-hidroxibenzofenone substituite prin metode extractiv-polarografice și extractiv-fotometrice
RALUCA ISOPESCU, R. DIMA, LUMINIȚA GÎJIU și IOANA URSEANU	399-406	Dimensionarea utilajelor de separare cu membrane. Permeație de gaze la presiune variabilă
M. PECULEA, CORNELIA CROITORU și FLOAREA POP	407-430	Distilarea izotopică a deuteriului dintr-un amestec binar
D. DOBRINESCU și OTILIA RADU	431-437	Numărul de schimbătoare de căldură în sistemele de încălzire și răcire din instalațiile tehnologice
C. STRĂTULĂ și F. OPREA	438-447	Considerații privind calculul gradului de umplere a recipientelor cu gaze lichefiate
C.D. TACĂ	448-451	Operații cu privire la optimizarea constructivă a reactoarelor pentru realizarea suspensiilor
V.V. JINESCU	452-456	Suprapunerea efectelor solicitărilor electrice și mecanice
ADRIANA BÂRSĂNESCU și A. DUCA	457-463	Caracterizarea dioxidului de mangan prin voltametrie ciclică
MIHAELA COSTACHE	464-467	Determinarea conținutului unor microelemente din fibrele de lână de-a lungul procesului tehnologic
V. VIMAN, G. VÂTCA, MIHAELA MIHAI și E. HALASZ	468-473	Aspecte ecologice și analitice ale poluării atmosferei cu plumb
		BIOTEHNOLOGIE
M. ZAMFIR	474 - 483	Procese metilante. III.

• • •

CONTENTS

M.VÎNĂTORU, T.J. MASON
Ultrasounds, Another Form of Energy as Chemical Reactions Promoter. I. Sonochemistry 383

ANCA NICOLAE, SIMONA STOIA, O. MAIOR
Functional Derivatives of 5-Formylprotocatealdehyde - Synthesis and Antimicrobian Activity 388

GETA IRIMIA, RALUCA MOCANU, R. OLARIU, I. SĂRGHIE
A Quantitative Study of the Ni(II) and Mn(II) Compounds with o-Hydroxybenzophenones Substituted by Extractive-Polarographic and Extractive-Photometric Methods 395

RALUCA ISOPESCU, R. DIMA, LUMINIŢA GÎJIU, IOANA URSEANU
Sizing the Membrane-Separation Equipement. Gases Permeation at Variable Pressure 399

M. PECULEA, CORNELIA CROITORU, FLOAREA POP
Deuterium Separation from a Binary Mixture, by Continuous Distillation 407

R. DOBRINESCU, OTILIA RADU
The Number of Heat Exchangers in the Heating-Cooling Systems of Process Plants 431

C. STRĂTULĂ, F. OPREA
Some Considerations Regarding the Liquefied Gas Recievers Filling Degree Calculation 438

C.D.TACĂ
Operations Regarding the Constructive Optimization of Reactors Used in Suspension Generation 448

V.V. JINESCU
Superposition of the Electrical and Mechanical Stress Effects 452

ADRIANA BÂRSĂNESCU, A. DUCA
Manganese Dioxide Characterization by Cyclic Voltammetry 457

MIHAELA COSTACHE
Determination of Some Microelements Content in the Sheep Wool Fibres during the Full Technological Process 464

V. VIMAN, G. VÂTCA, MIHAELA MIHAI, E. HALASZ
Some Ecological and Analytical Aspects of Atmospheric Pollution with Lead 468

M. ZAMFIR
Biotechnology 474

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

SOMMAIRE

M.VÎNĂTORU, T.J.. MASON
Ultrasons - une autre forme d'énergie comme promoteur des réactions chimiques. I. Sonochimie 383

ANCA NICOLAE, SIMONA STOIA, O. MAIOR
Dérivés fonctionnels de 5 formylprotocatehaldéhyde - synthèse et activité antimicrobienne 388

GETA IRIMIA, RALUCA MOCANU, R. OLARIU, I. SĂRGHIE
Étude quantitative des composés de Ni(II) et Mn(II) à o-hidroxybenzophénones substitués à l'aide des méthodes extractive-polarographyques et extractive-photométriques 395

RALUCA ISOPESCU, R. DIMA, LUMINIŢA GÎJIU, IOANA URSEANU
Calcul des dimensions des outillages de séparation à membranes. Permeabilité de gaz à pression variable 399

ORSZÁGOS MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖZPONT ÉS KÖNYVTÁR 1883

M. PECULEA, CORNELIA CROITORU, FLOAREA POP
Séparation du deutérium d'une mixture binaire par distillation chimique 407

R. DOBRINESCU, OTILIA RADU
Le nombre des échangeurs de chaleur dans les systèmes de chauffage et réfrigération des installations technologiques 431

C. STRĂTULĂ, F. OPREA
Considérations concernant le calcul du grade de remplissage des récipients à gaz liquéfiés 438

C.D.TACĂ
Opérations concernant l'optimisation constructive à réacteurs pour la réalisation des suspensions 448

V.V. JINESCU
Superposition des effets des solicitations électriques et mécaniques 452

ADRIANA BÂRSĂNESCU, A. DUCA
Caractérisation du dioxyde de manganèse par voltamètrie cyclique 457

MIHAELA COSTACHE
Détermination du contenu des quelques microéléments dans les fibres de laine pendant le processus technologique 464

V. VIMAN, G. VÂTCA, MIHAELA MIHAI, E. HALASZ
Aspects écologique et analytiques de la pollution atmosphèrique avec du plomb 468

M. ZAMFIR
Biotechnologie 474

Les personnes desirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées a s`addresser à:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

INHALT

M.VÎNĂTORU, T.J.. MASON
Ultraschalle - eine andere Energieform als Aktivator der chemischen Reaktionen. I. Sonochemie 383

ANCA NICOLAE, SIMONA STOIA, O. MAIOR
Funktionelle Derivate vom 5-Formilprotocatehaldehyd. Synthese und antimikrobielle Aktivität 388

GETA IRIMIA, RALUCA MOCANU, R. OLARIU, I. SĂRGHIE
Mengenbenzogenes Studium zu den Ni(II)- Mn(II)-Verbindungen mit durch extraktionspolarographische und extraktionsphotometrische Methoden substituierten o-hydroxibenzophenonen 395

RALUCA ISOPESCU, R. DIMA, LUMINIȚA GÎJIU, IOANA URSEANU
Bemessung der Membran-Abscheidungsausrüstungen. Gaspermeation bei variablem Druck 399

M. PECULEA, CORNELIA CROITORU, FLOAREA POP
Deuteriumsabscheidung aus einem Binärgemisch durch kontinuierliche Destillation 407

R. DOBRINESCU, OTILIA RADU
Anzahl der Wärmeaustauscher in Heiz- und Kühlsystemen der technologischen Anlagen 431

C. STRĂTULĂ, F. OPREA
Betrachtungen über die Berechnung des Füllungsgrads der Behälter verflüssigten Gases 438

C.D.TACĂ
Operationen zur Aufbauoptimierung der Reaktoren zur Herstellung von Aufschwemmungen 448

V.V. JINESCU
Überlagerung von Wirkungen der elektrischen und mechanischen Beanspruchungen 452

ADRIANA BÂRSĂNESCU, A. DUCA
Charakterisierung des Mangandioxyds mittels zyklischer Voltametrie 457

MIHAELA COSTACHE
Bestimmung des Gehalts an Spurelementen der Vollfasern entlang des technologischen Prozesses 464

V. VIMAN, G. VÂTCA, MIHAELA MIHAI, E. HALASZ
Ekologische und analytische Aspekte der Bleibelastung der Atmosphäre 468

M. ZAMFIR
Biotechnologie 474

Zwecks Kontaktaufnahme mit dem Verfasser wenden Sie sich bitte an:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

СОДЕРЖАНИЕ

М. ВЫНАМОРУ, Т.Ж. МАСОН
Ультразвуки - другая форма э́нергии как промотор химических реакций. Звукохимия 383

АНКА НИКОЛАЕ, СИМОНА СТЕЙЯ, О. МАЙОР
Функциональные производные от 5 формилпротокатехальдегида - синтез и противобактериальная активность 388

ДЖЕТА ИРИМИЯ, РАЛУКА МОКАНУ, Р. ОЛАРИУ, И. САРГИЕ
Качественные изучение соединений Ni(II) Mn(II) и Mn(II) с *o*-гидроксилбензофенонами замещённые с помощю э́кстрактивно-полярографических и э́кстрактивно-фотометрическихметодов 395

РАЛУКА ИСОПЕСКУ, Р. ДИМА, ЛУМИНИЦА УРСЕАНУ
Определение размеров оборудовании для разделения. Проницаемость газов при меняющем давлении 399

М. ПЕКУЛЕА, КОРНЕЛИЯ КРОИТОРУ, ФЛОАРЕА ПОП
Разделение дейтерия из бинарной смеси путём химической дистиляции 407

О. ДОБРИНЕСКУ, ОТИЛИЯ РАДУ
Количество теплообменников в системах отопления и охлаждения из технологических установок 431

К. СТРАТУЛА, Ф. ОПРЕА
Соображения относительно расчёта степени заполнения сосудов с жижёнными газами 438

К. ТАКА
Операции относительно конструктивной оптимизации реакторов для осуществления суспензии 448

В. В. ЖИНЕСКУ
Накладывание э́ффектов э́лектрических и механических напряжений 452

АДРИАНА БЫРСАНЕСКУ, А. ДУКА
Характеризование двуокиси марганца путём цикличной вольтаметрии 457

МИХАЭ́ЛА КОСТАКЕ
Определение содержания некоторых микроэ́лементов из щерстянных волокон в рамках технологического процесса 464

В. ВИМАН, Г. ВЫТКА, МИХАЭ́ЛА МИХАЙ, Е.ХАЛАС
Э́кономические и аналитические аспекты атмосферного загрязнения с свинцом 468

М. ЗАМФИР
БИОТЕХНОЛОГИЯ 474

Желающие вступить в переписку с авторами могут обращаться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

MIRCEA VÎNĂTORU
TIMOTHY J. MASON

Ultrasunetele, o altă formă de energie ca promotor al reacțiilor chimice

I. Sonochimia

C.Z.: 66.084

The paper presents a review concerning the action of ultrasounds upon chemical reagents, sonochemistry. A short theoretical part is presented to facilitate the understanding of chemical effects of ultrasounds. Homogeneous and heterogeneous media are briefly discussed as well as the specific action of ultrasounds in these media.

Pentru inițierea unei reacții chimice este necesară energie, într-o formă sau alta. Sursele de energie utilizate de obicei sunt: căldura, lumina sau radiațiile ionizante. Energia ultrasonică diferă complet de sursele tradiționale. Frecvențele ultrasonice (15 kHz până la 10 MHz, lungimi de undă de 10-0,01 cm) sunt foarte departe de frecvențele de vibrație a legăturilor între atomi într-o moleculă și, de aceea, interacțiunea lor cu speciile moleculare nu este directă. Sonochimia, respectiv studiul reacțiilor chimice, ce au loc sub activare ultrasonică, provine de la un alt fenomen ce însoțește propagarea unei unde sonice într-un mediu lichid și anume de la cavitația acustică.

O undă acustică poate fi reprezentată ca o variație periodică a presiunii P_m în jurul unei valori medii P_0 (fig. 1).

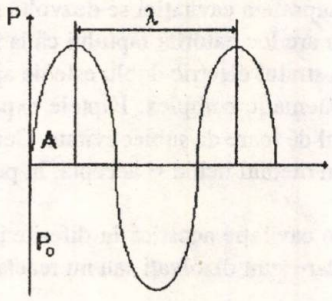


Fig. 1

$P_m = P_0 + A \sin 2\pi ct / \lambda$
c = viteza sunetului
λ = lungimea de undă
A = amplitudinea
t = timpul

Propagarea acestei unde într-un mediu lichid duce la câteva consecințe fizice importante. În lichide, forțele intermoleculare joacă un rol esențial în menținerea coeziunii, reprezentate macroscopic prin: volatilitate, viscozitate, tensiune superficială.

Dacă amplitudinea undei acustice este suficient de mare, în timpul semiperioadei negative se dezvoltă forțe capabile să rupă legăturile intermoleculare, slabe, și astfel se creează goluri în lichid, bule sau cavități. În timpul semiperioadei pozitive, din contră, se dezvoltă presiuni în lichid, care duc la mărirea forțelor de coeziune și produc colapsul cavităților formate, fenomen cunoscut drept colaps cavitațional.

Cavitațiile conțin vapori din lichidul în care se formează, sau gaze dizolvate în lichid. Nu toate cavitățile, ce se formează, colapsează. Putem clasifica cavitățiile formate într-un lichid sub acțiunea ultrasunetelor în trei clase:

Dr. ing. MIRCEA VÎNĂTORU, Academia Română. Institutul de Chimie Organică "C. D. Nenițescu", București,
prof. TIMOTHY J. MASON, Coventry University, School of Natural Sciences, Coventry, Anglia

1. Cavitații ce înglobează gaz sau vapori din lichid și cresc suficient de mari pentru a părăsi sistemul (similar cu fierberea). Aceste cavitații nu duc, de regulă, la reacții chimice;

2. Cavități stabile, care oscilează în timpul perioadelor de compresiune și rarefiere primind și cedând vapori sau gaze, fără a se distruge. Aceste tipuri de cavitații sunt stabile, de regulă, mai multe cicluri compresiune-rarefiere. În anumite cazuri se pot atribui reacții chimice și acestor tipuri de cavitații;

3. Cavitații tranziente, instabile, care rareori durează mai mult de o perioadă și care în faza de compresiune suferă un coplaps violent. O cavitație de câțiva microni dispare în mai puțin de ~ 10^{-6} s, generând, local, presiuni ridicate și temperaturi înalte, care, împreună cu undele de șoc ce acompaniază colapsul, sunt considerate, în general, responsabile pentru efectele chimice produse de ultrasunete.

Tratarea matematică a acestui fenomen este foarte complexă, dar soluții aproximative permit evaluarea a doi parametri importanți: temperatura maximă și presiunea atinsă la sfârșitul colapsului (ecuațiile 1 și 2).

$$T_{max} = T_o * P_m(\gamma\text{-}1)/P \quad (1)$$

$$P_{max} = P^*[P_m(\gamma\text{-}1)/P]^{\gamma/(\gamma\text{-}1)} \quad (2)$$

în care:

T_0 este temperatura macroscopică;

P_m - presiunea în mediu (suma presiunii acustice și a celei hidrostatice);

P - asimilată presiunii de vapori;

γ - raportul C_p/C_v (căldurile specifice la presiune și volum constant).

Un exemplu numeric, pentru o undă ultrasonică ce se propagă prin apă, având o amplitudine de ~ 5 atm (intensitate utilizată curent), duce la T_{max} de câteva mii de grade K (~ 5000° K), și la P_{max} de câteva sute de atmosfere (~ 500 atm). Interpretarea efectelor sonochimice, în lumina acestor valori, este cunoscută sub denumirea de "teoria punctului fierbinte" (Hot Spot Theory) [1,2]. Reacțiile sonochimice au loc în cavitație sau în imediata vecinătate a acesteia (inelul de lichid înconjurător) [3]. Din această perspectivă se poate afirma că utilizând ca sursă de energie ultrasunetele putem crea temperaturi apropiate de cele de la suprafața soarelui și presiuni apropiate de cele atinse la fundul oceanelor. În plus vitezele de încălzire și de răcire ale unei cavitații colapsante sunt extrem de mari, ~ 10^9 K/s. Valorile de mai sus permit asocierea cavității colapsante unor microreactoare adiabatice ce lucrează în condiții extreme.

O altă interpretare a efectelor chimice ale undelor ultrasonice este cunoscută sub numele de "teoria electrică", în care, în principal, se consideră că pe suprafața cavitației se dezvoltă sarcini electrice (similar cu cele formate pe baloanele de săpun). Acest lucru are loc datorită faptului că la interfețe se formează un strat electric dublu. În apă, diferența de potențial în stratul electric dublu este de apreciat la ~ 260 mV [4]. Și pentru această teorie este elaborat un aparat matematic complex. Faptele experimentale sunt greu de atribuit uneia sau alteia din teorii, fără un grad destul de mare de subiectivitate. Cert este un lucru și anume că ambele teorii se bazează pe apariția cavităților în mediul lichid și acceptă, în principiu, că, fără apariția acestora, nu au loc reacții chimice.

Este important să vedem cum se comportă o cavitație acustică în diferite medii. Pentru început să considerăm mediul omogen, respectiv un lichid în care sunt dizolvați sau nu reactanții [5].

Medii omogene

Forma cavitație se acceptă a fi sferică. În interior se găsesc gaze sau vapori din solvent, în jurul ei există un inel de lichid diferit de cel al masei lichidului. În acest inel de lichid concentrațiile sunt mai mari. La colaps în cavitație se ating presiuni și temperaturi ridicate. Se admite că apa suferă o serie de reacții, cea general acceptată fiind ruperea homolitică în radicali hidroxil și hidrogen atomic [6].

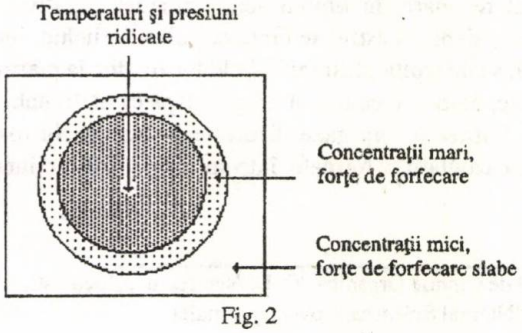


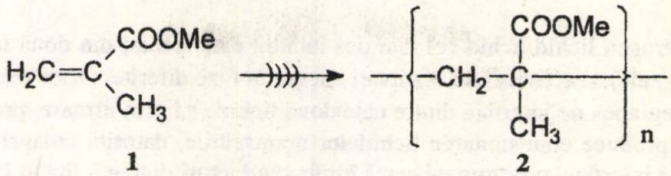
Fig. 2

$$H_2O \rightarrow H^{\cdot} + HO^{\cdot} \qquad H^{\cdot} + H^{\cdot} \rightarrow H_2$$

$$H^{\cdot} + HO^{\cdot} \rightarrow H_2O \qquad HO^{\cdot} + HO^{\cdot} \rightarrow H_2O_2$$

În cazul unor solvenți și reactivi organici dizolvați, reacțiile au loc prin ruperea unor legături între atomi, cu generare de specii radicalice.

La interfață, condițiile sunt mai puțin drastice. În această zonă se pot acumula reactanți. Speciile reactive produse în cavitație vor reacționa mai întâi cu reactanții din interfață și apoi cu cei din masa lichidului. Reacția de polimerizare a metacrilatului de metil 1, indusă de radicalii liberi generați în apă, este începută la interfață și continuată în masă, rezultând polimerul 2 [7].



1 2

În masa mediului lichid se induc, la colaps, forțe de forfecare. Acestea au o importanță mai mare pentru zona imediat înconjurătoare cavitației. Aceste forțe de forfecare sunt suficient de mari pentru a fragmenta lanțurile polimerilor dizolvați în lichid [7].

Medii heterogene

În practica uzuală întâlnim de regulă două tipuri de medii heterogene.

a) medii heterogene solid/lichid;

b) medii heterogene lichid/lichid.

a) Mediile heterogene solid/solid pot fi grupate la rândul lor în două categorii:

a1) solidul este reactiv și se consumă în timpul reacției;

a2) solidul este catalizator.

Asupra acestor solide acționează două tipuri de cavitații colapsante:

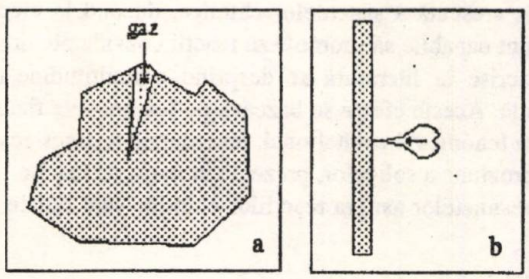


Fig. 3

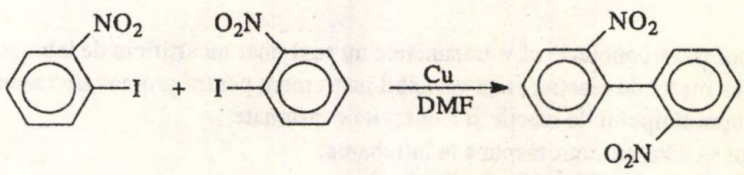
1) Colapsul cavitațional la suprafață, care produce deteriorarea directă a acesteia prin undele de șoc produse la implozie. Cavitațiile se formează pe "nuclee" cum sunt: defectele de suprafață, gaze sau impurități reținute pe suprafața materialului (fig. 3a)

2) Colapsul cavitațional aproape de suprafață, care produce unde de șoc asimetrice, generând un jet de solvent dirijat spre suprafață cu o forță foarte mare. Efectul este cunoscut ca "efect

Examinând la microscopul electronic suprafețele metalelor supuse iradierii ultrasonice, se pot observa porțiuni de suprafață corodate, care servesc pentru a expune reactivilor o suprafață curată din solidul respectiv. Acest efect este din plin exploatat pentru realizarea sintezelor de compuși organometalici.

Un exemplu de utilizare eficientă a ultrasunetelor în acest scop este obținerea compușilor Grignard [8]. Reacția dintre clorură de *terț*-butil și magneziu pornește după o perioadă de inducție de numai 5 min în eter etilic nepurificat (conținând etanol și apă) [9].

Dacă solidul se prezintă sub formă de pulbere, atunci sonicarea produce sfărâmarea particulelor, rezultând reducerea mărimii particulelor, cu creșterea corespunzătoare a suprafeței accesibile reacției. Cuplarea Ullmann a două nuclee benzenice, pornind de la 2-nitroiodbenzen 3 și cupru bronz, în mare exces (10/1), are loc în 48 h, la 60°C.



3 3 4

Ultrasonarea nu numai că reduce timpul de reacție, dar reduce, de asemenea, și excesul de cupru bronz. Reacția are loc doar în 1,5 h de iradiere ultrasonică la temperatura camerei, utilizând un exces de cupru de numai 4/1 [10].

În timpul sonicării particulele de cupru sunt reduse, rezultând creșterea ariei și prin urmare activitatea chimică. Reacția clasică cu particule de cupru de mătrimea celor obținute ultrasonic duce doar la o creștere de două ori a reactivității, comparativ cu ~ 50 ori ultrasonic, sugerând o activare ultrasonică continuă a suprafeței.

b) Mediul heterogen lichid/lichid cel mai des întâlnit este format din două lichide nemiscibile (de regulă apă/solvent organic), reactivii fiind dizolvați adesea în faze diferite. Orice reacție între aceste specii pot avea loc doar la regiunea de interfață dintre cele două lichide ș,i prin urmare, procesul este foarte lent. Iradierea ultrasonică produce emulsionarea lichidelor nemiscibile, datorită colapsului cavitațional, care, având loc la, sau lângă interfață, o dezorganizează împingând jeturi dintr-un lichid în altul (fig. 4).

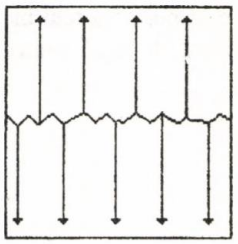


Fig. 4

În astfel de sinteze, în care se folosesc lichide nemiscibile, sunt utilizați adesea catalizatorii de transfer de fază (PTC), care aduc reactanții în aceeași fază, fapt care scumpește și mai mult sinteza chimică. Sonicarea lichidelor nemiscibile generează emulsii fine, rezultând o zonă de contact interfaze extrem de mare și, prin urmare, o creștere corespunzătoare a reactivității. Utilizarea acestui efect poate duce fie la suprimarea adaosului de PTC, fie la reducerea cantităților necesare din acești catalizatori.

Un exemplu concludent îl constituie hidroliza grăsimilor în soluție apoasă de hidroxid de sodiu, rezultând glicerină și săpunurile acizilor grași [11]. Grăsimile sunt nemiscibile cu soluțiile apoase, astfel că există doar un contact minim între ele și baza dizolvată în apă. În mod clasic se folosește încălzirea și agitarea pentru mărirea vitezei de hidroliză. Acest lucru duce la generarea de produși colorați, nedoriți. Sub ultrasunete, această hidroliză poate fi realizată rapid la temperatură joasă, rezultând produși curați.

Ultrasunetele reușesc să provoace o reactivitate crescută a sistemelor chimice, ducând la efecte benefice asupra reacțiilor chimice. În anumite cazuri sunt capabile să promoveze reacții considerate drept "imposibile" [12]. Din paleta de reacții chimice descrise în literatură se desprind o multitudine de asemenea efecte, cu aplicabilitate dovedită sau potențială. Aceste efecte se bazează pe fenomenele fizice, ce însoțesc iradierea ultrasonică a unui sistem reactiv, ca fenomenul cavitațional, fenomenul de amestecare intensă a lichidelor nemiscibile asociat cavitației și de eroziune a solidelor, prezente în masa de reacție.

Câteva dintre efectele benefice ale aplicării ultrasunetelor asupra reacțiiior chimice sunt redate în tabelul 1 [13].

Tabelul 1

EFECTELE BENEFICE ALE SONICĂRII ASUPRA REACTIVITĂȚII CHIMICE

1. Accelerează o reacție
2. Permite folosirea unor condiții mai blânde
3. Fac procesele mai economice facilitând utilizarea de reactivi nepurificați
4. Revitalizează tehnicile sintetice vechi abandonate
5. Reduce numărul de pași de sinteză ceruți, favorizând sintezele într-o etapă
6. Reduce perioada de inducție
7. Intensifică reacțiile radicalice
8. Mărește eficiența catalizatorilor
9. Inițiază reacțiile ce decurg cu mare greutate

Concluzii

Se poate ușor trage concluzia că ultrasunetele nu sunt doar un artificiu de laborator, utilizat pentru a obține superagitarea masei de reacție, ci un veritabil instrument pentru promovarea unor reacții chimice cu efecte benefice asupra timpului de reacție și a energiei consumate.

Să încercăm să dăm un scurt răspuns la întrebarea:

Ce procese ar putea beneficia de ultrasunete ?

Utilizarea ultrasunetelor în tehnologiile chimice poate fi divizată în două mari grupe: sonoprocesarea și sonochimia. Prima grupă are în vedere, în special, operațiile fizice și anume: degazarea

lichidelor (inclusiv a metalelor topite), extracția [14] (lichid-lichid sau lichid-solid), cristalizarea (inducerea cristalizării și controlul mărimii cristalelor obținute), emulsionarea și dezemulsionarea (cele două procese au loc la frecvențe ultrasonice diferite), curățarea (cel mai eficient mijloc de curățare a suprafețelor ce prezintă concavități), sterilizarea (curățarea și sterilizarea concomitentă a instrumetarului spitalicesc, la temperatură ambiantă și un consum redus de energie), epurarea apelor reziduale [15] și purificarea apelor potabile (chiar realizarea de instalații pilot de tratarea apelor reziduale) [16] dezagregarea (măcinarea unor particule solide până la dimensiuni foarte mici fără utilizarea morilor), reducerea mărimii particulelor (reducerea particulelor până la nivelul de 1-2 microni, utilizată în industria vopselelor pentru obținerea de pigmenți cu granulație extrem de fină), filtrarea (realizarea filtrării suspensiilor greu filtrabile fără a utiliza elemente filtrante).

În cea de a doua grupă se regăsesc procesele chimice efective cum ar fi: sonoelectrochimia (intensificarea transportului de masă la electrod, curățarea continuă și/sau degazarea electrozilor) [17], activarea enzimelor în reacțiile biochimice [18], sinteza chimică (obținerea aceluiași produs cu randamente mai mari și cu consumuri energetice reduse, obținerea pornind de la aceleași materii prime de produși complet diferiți față de reacția clasică) [19], sinteza polimerilor (inducerea polimerizării fără inițiatori) [20], degradarea polimerilor (obținerea de mase moleculare mai mici în special în cazul polimerilor naturali cum ar fi dextrina, cu o distribuție de masă foarte îngustă) [7, 21], reacții chimice heterogene (obținerea extrem de ușor și rapid a compușilor organometalici, promovarea reacțiilor heterogene lichid-lichid, cu reducerea sau eliminarea agenților de transfer de fază) [22] cataliza (activarea catalizatorilor prin curățarea continuă a suprafețelor și accesul reactanților la suprafața catalitică, realizarea de reacții catalitice la temperatura camerei) [23].

Bibliografie

1. SUSLICK, K.S., CLINE, Jr., R.E. și HAMMERTON, D.A., J. Am. Chem. Soc., **108**, 1986, p. 5641
2. SUSLICK, K.S., Science, **247**, 1990, p. 1439
3. MASON, T.J. și LORIMER, J.P., Sonochemistry, theory, applications and uses of ultrasound in chemistry Ellis Horwood, Londra, 1988
4. MARGULIS, E.A., Advances in Sonochemistry, **1**, 1990, p. 39; LEPOINT, T., MULLIE, F., Ultrasonics Sonochemistry, **1**, 1994, p. S13
5. În sonochimie este dificil de spus că un lichid ce cavitează este omogen din punct de vedere fizic (cavitațiile prezente în lichid îl dezomogenizează). Totuși, pentru reacțiile chimice ce au loc în soluții omogene este acceptat termenul.
6. BREMNER, D., Advances in Sonochemistry, **1**, 1990, p. 1
7. PRICE, G., Advances in Sonochemistry, **1**, 1990, p. 231
8. SPRICH, J.D. și LEWANDOS, G.S., Inorg. Chim. Acta, **76**, 1982, p. 1241
9. VÎNĂTORU, M., VELEA, S., rezultate nepublicate
10. LINDLEY, J., LORIMER, P.J. și MASON, T.J., Ultrasonics, **24**, 1986, p. 292
11. DAVIDSON, R.S., SAFDAR, A., SPENCER, J.D. și LEWIS, D.W., Ultrasonics, **25**, 1987, p. 35
12. VÎNĂTORU, M., BARTHA, E. și BERLAN, J., The Use of Ultrasounds to Promote "Imposible" Reaction, Comunicare la al 4-lea Congres al Societății Europene de Sonochimie, Blankerberge, Belgia, sept. 1994
13. MASON, T.J., Practical Sonochemistry, User's Guide to Applications in Chemistry and Chemical Engineering, Ellis Horwood, Londra, 1991
14. MASON, T.J., VÂNĂTORU., M., TOMA, S., SANDULA, J. și CUPKA, P., The Development of Methodologies for the Ultrasonically Assisted Extraction of Biologically Active Components from Plants and Seeds. "COPERNICUS joint research program, ERB-CIPA-CT94-0227, 1995
15. PETRIER, C., DAVID, B. și LAGUIAN, S., Chemosphere, **32**, 1996, p. 1709; PETRIER, C., FRANCONY, A., Ultrasonics Sonochemistry, **3**, 1996, S77
16. LAPERROUSAZ, P., ESS News, oct. 1996
17. MASSON, T.J., LORIMER, J.P. și WALTON, G.J., Ultrasonics, **28**, 1990, p. 333
18. SINISTERRA, J.V., Ultrasonics, **30**, 1992, p. 180; SUSLICK, K.S., GRINSTAFF, M.W., KOLBECK, K.J., WONG, M., Ultrasonics Sonochemistry, **1**, 1994, p. S65; IVANCIUC, O., SPULBER, A., VÎNĂTORU, M., Food Sciences and Technologies, România, **3**nr. (3), 1995, p. 6
19. LUCHE, J.L., Advances in Sonochemistry, **1**, 1990, p. 119; LEY, V.S. și LOW, C.M.R., Ultrasounds in Synthesis, Springer Verlag, Berlin, 1989
20. KRUSS, P., O'NEIL, M. și ROBERTSON, D., Ultrasonics, **28**, 1990, p. 304; PRICE, G.J., PATEL, A.M., Polymer, **33**, 1992, p. 4423
21. PORTENLÄNGER, G. și HEUSINGER, H., Ultrasonics Sonochemistry, **1**, 1994, p. S125
22. EZQURRA, J. și ALVAREZ-BUILLA, J., J. Heterocyclic Chem., **25**, 1988, p. 917
23. LINDLEY, J., Trends in Sonochemistry, ed. G.J. Price, Royal Society of Chemistry, 1992

Intrat în redacție: 17 XII 1996

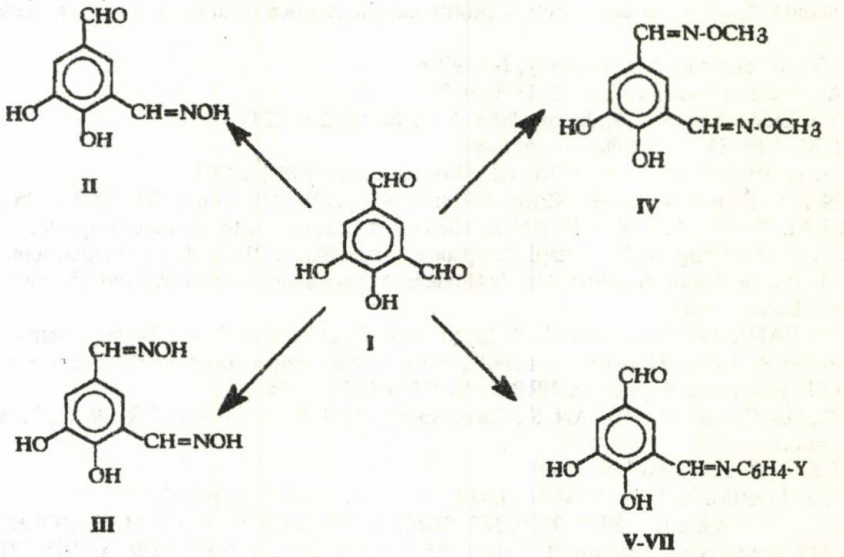
ANCA NICOLAE
SIMONA STOIA
OVIDIU MAIOR

Derivaţi funcţionali de la 5-formilprotocatehaldehidă - sinteză şi activitate antimicrobiană

C.Z.: 547.576

5-Formylprotocatehaldehyde and a series of its functional derivatives (i.e. monooxime, dioxime, o-methyldioxime, Schiff bases) show an antimicrobial activity to the gram-positive and gram-negative germs. The p. N (2', 3'-dihydroxy-5'-formylbenzilidene) sulfanylamide activity to a Pseudomonas Aeruginosa stem, resistant to ampicillin and chloramphenicol, is remarked.

Oximele şi bazele Schiff, derivaţi funcţionali importanţi pentru identificarea şi caracterizarea combinaţiilor carbonilice, prezintă multiple aplicaţii în agricultură, medicină etc. [1-4]. O serie de O-alchilhidroxilamine, respectiv produşii lor de condensare cu aldehide şi cetone au proprietăţi farmaceutice interesante şi o activitate antimicrobiană semnificativă [5-10]. Ţinând seama de spectrul larg în activitatea biologică pe care-l manifestă derivaţii funcţionali de la combinaţiile carbonilice, autorii şi-au propus realizarea sintezei unor asemenea compuşi de la 5-formilprotocatehaldehidă. În schema 1 sunt indicate oximele şi O-metildioxina aldehidei menţionate, care au fost sintetizate şi caracterizate în vederea testării activităţii antimicrobiene.



V Y=Br(p); VI Y=OCH3(p); VII Y=SO2NH2(p)

Schema 1

În vederea stabilirii unei corelaţii între structura chimică şi activitatea antimicrobiană, s-au cercetat şi unele baze Schiff provenite de la aceeaşi aldehidă. În schema 1 sunt menţionate doar acele baze Schiff care prezintă activitatea antimicrobiană.

Prof. dr. ANCA NICOLAE şi prof. dr. OVIDIU MAIOR, Universitatea Bucureşti, Facultatea de Chimie; chim. SIMONA STOIA, Universitatea Sibiu, Facultatea de Chimie Alimentară

Partea experimentală

Monooxima 5-formilprotocatehaldehidei II

La 1,66 g (0,01 moli) 5-formilprotocatehaldehidă I [11] se adaugă 10 ml etanol şi 15 ml apă. La amestec se adaugă 0,82 g (0,01 moli) sulfat de hidroxilamină, 0,82 g (0,01 moli) acetat de sodiu anhidru şi se încălzeşte 15 min, apoi se lasă la temperatura camerei 24 h. Amestecul se toarnă în 40 ml apă, iar precipitatul se filtrează, se usucă obţinându-se 1,51 g produs brut (Randament = 83,4 %). Prin CSS se constată că produsul brut conţine şi dioxima III. Se fac o serie de cristalizări fracţionate din apă până când la o nouă probă se constată existenţa unui singur spot.

Monooxima II are *t.t.* = 178°-179° (*Rf* = 0,47)

$C_8H_7O_4N$; M = 181,15 Nt% = 7,73; N exp % = 7,94

Dioxima 5- formilprotocatehaldehidei III

La un amestec format din 1,66 g (0,01 moli) 5-formilprotocatehaldehidă, 10 ml etanol, 15 ml apă se adaugă, la cald, 1,64 g (0,02 moli) sulfat de hidroxilamină şi 1,64 g (0,02 moli) acetat de sodiu anhidru. Amestecul se refluxează timp de o oră, apoi se răceşte la temperatura camerei şi se toarnă în apă cu gheaţă. Solidul format se filtrează; se obţin 2,1 g produs brut (Randament = 99%).

Oxina III recristalizată din etanol are *t.t.* = 216-217°

(R_f = 0,35)

$C_8H_8O_4N_2$; *M* = 196,16 *Nt* % = 14,28; *N* exp % = 14,40

O-Metildioxina 5-formilprotocatehaldehidei IV

La un amestec format din 1,66 g (0,01 moli) 5-formilprotocatehaldehidă, 15 ml piridină anhidră şi 15 ml metanol se adaugă 1,67 (0,02 moli) clorhidrat de O-metilhidroxilamină. Amestecul de reacţie se refluxează pe baie de apă o oră, apoi se răceşte la temperatura camerei şi se toarnă în apă cu gheaţă. Solidul format se filtrează şi se usucă. Se obţin 2,05 g produs brut (Randament = 91,5 %).

O-Metildioxina IV recristalizează din eter etilic - eter de petrol are *t.t.* = 129 - 130° (R_f = 0,72)

$C_{10}H_{12}O_4N_2$: M = 224,2 *Nt* % = 12,49; *N* exp % = 12,58

Bazele Schiff V - VII sunt sintetizate conform indicaţie [11].

O-Metildioxima 5-formilvanilinei XII

Lucrându-se conform modului de lucru indicat la produsul IV din 3,6 g (0,02 moli) 5-formilvanilină şi 3,32 g (0,04 moli) clorhidrat de *O*-metilhidroxilamină se obţin 4,45 g produs brut (Randament = 93,4 %).

Prin recristalizarea produsului din eter etilic - eter de petrol, se obţin cristale cu t.t.=108-109° (R_f = 0,80).

$C_{11}H_{14}O_2N_2$; M = 238,24; Nt % = 11,76; N exp % = 11,88

- Spectrele IR au fost înregistrate la un aparat UR-20 în pastilă de bromură de potasiu. Spectrele RMN au fost efectuate la un aparat Perkin-Elmer R-12 la 60 MHz. Cromatografia în strat subţire (CSS) s-a efectuat pe plăcuţe cu silicagel Merck. Developarea s-a realizat cu un amestec de cloroform - metanol în raport de 4,5:1 (v/v). Detectarea spoturilor s-a efectuat cu vapori de iod.

Metoda difuzimetrică de determinare a activităţii antibacteriene

Surse microbiene: probele de sensibilitate s-au realizat pe germeni patogeni gram-pozitivi şi gram-negativi izolaţi clinic din diferite surse infecţioase Streptococcus β-haemolyticus şi viridans, Staphylococcus aureus; E. coli, Salmonella enteritidis, Shigella flexeneri, Pseudomonas aeruginosa, Proteus vulgaris.

Medii de cultură: s-a utilizat mediul Mueller-Hinton pH = 7,2 pentru testele difuzimetrice şi bulion glucozat pentru obţinerea inoculului [12].

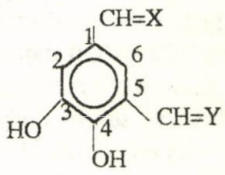
Mod de lucru: activitatea antibacteriană s-a determinat prin metoda rondelelor sau a zonei de inhibiţie [13]. Compuşii chimici au fost dizolvaţi în N,N-dimetilformamidă (-DMF- care este lipsită de activitate antimicrobiană). S-au efectuat trei concentraţii (10 mg/ml, 5 mg/ml, 2,5 mg/ml) şi cu aceste soluţii s-au impregnat rondele de 5 mm diametru sterilizate în prealabil (la autoclavă). Rondelele au fost aşezate în plăci Petri cu mediu de cultură însămânţat cu diferite tulpini microbiene. După incubare peste noapte, la 37°, s-a citit diametrul zonei de inhibiţie (în mm inclusiv diametrul rondelei) măsurătoarea executându-se pe trei direcţii diferite. Rezultatele experimentale se referă la diametrul zonei de inhibiţie produs de fiecare substanţă testată, precum şi de două antibiotice clasice: cloramfenicol (2,5 mg/ml) şi ampicilină (0,5 mg/ml).

Rezultate și discuții

Produșii noi sintetizați de la 5-formilprotocatehaldehidă au fost caracterizați prin metode spectrale (IR și RMN), iar principalii parametri spectrali sunt prezentați în tabelul 1.

Tabelul 1

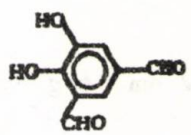
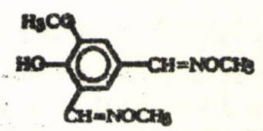
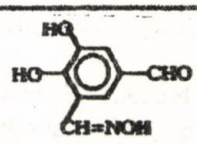
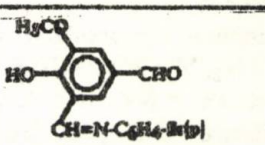
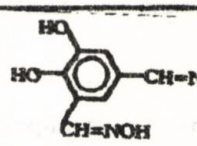
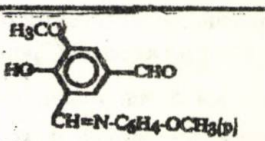
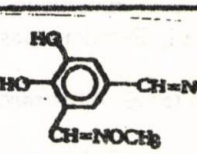
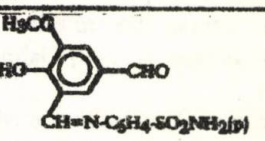
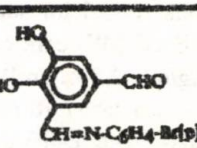
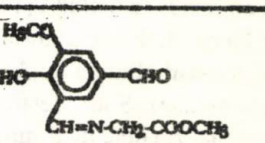
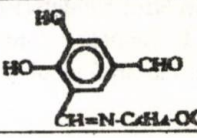
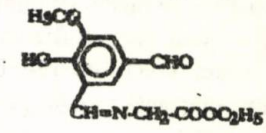
PARAMETRII SPECTRALI PENTRU COMPUȘII I - IV

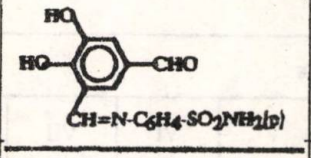
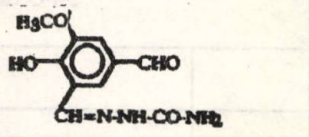
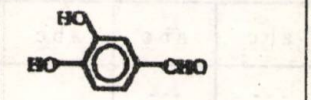
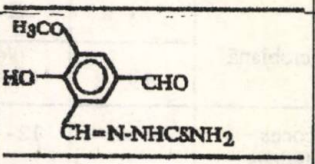
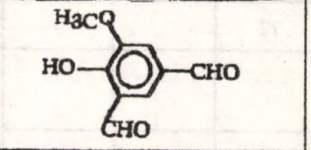
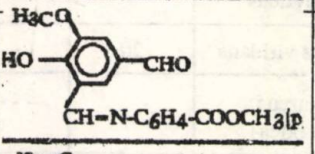
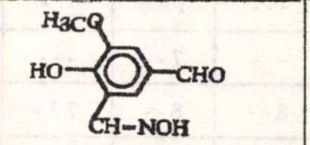
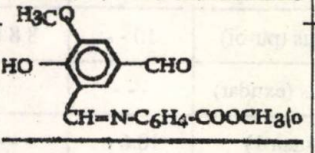
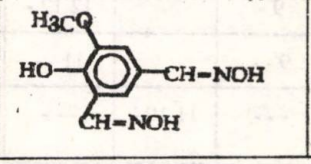
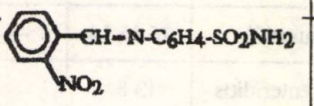


Compus		IR, νcm^{-1}		RMN deplasare chimică, δppm				
X	Y	νC=O	νC=N	Solvent	CH=*X*	CH=*Y*	H_2	H_6
I. O	O	1695 1650	-	$(CD_3)_2SO$	10,27 s	9,76 s	7,40d	7,68 d
II.0	N-OH	1665	1620	$(CD_3)_2C=O$	10,15 s	8,64 s	7,70 d	7,85 d
III NOH	N-OH	-	1620	$(CD_3)_2C=O$	8,19 s	8,51 s	7,25 d	7,39 d
IV $NOCH_3$	$NOCH_3$	-	1615	$CDCl_3$	7,66 s	8,03 s	6,78 d	7,03 d

Tabelul 2

STRUCTURA CHIMCĂ A COMPUȘILOR TESTAȚI BIOLOGIC

Nr. crt.	Compus	T.T.°C	Nr.	Compus	T.T. °C
I		201-202 [11]	XII		108-109
II		178-179	XIII		149-150 [16]
III		216-217	XIV		165-165,5 [16]
IV		129-130	XV		242 [17]
V		222-223 [11]	XVI		165-166 [15]
VI		193-194 [11]	XVII		151-152 [15]

Nr. crt.	Compus	T.T.°C	Nr.	Compus	T.T. °C
VII		230 d [14]	XVIII		216-217 d [15]
VIII		153-154	XIX		212-213 d [15]
IX		121-122 [14]	XX		181-182 [15]
X		171-172 [15]	XXI		144-145 [15]
XI		197-198 [15]	XXII		189-190 [17]

În spectrele IR ale compușilor sintetizați au fost identificate o serie de benzi de absorbție caracteristice nucleului benzenic (960, 980, 1225, 1510, 1585 cm^{-1}), vibrației grupei carbonil în domeniul 1650-1695 cm^{-1} și la 1615-1620 cm^{-1} pentru vibrația νC=N (valorile νC=O și νC=N sunt date în tabelul 1). În cazul dioxinei III și *O*-metildioxinei IV absența benzii de la 1665 cm^{-1} prezentă în monooxima II, confirmă participarea celor două grupe formil din molecula aldehidei I la reacția de oximare.

La atribuirea corectă a semnalelor din spectrele RMN ale compușilor sintetizați (tabelul 2) s-au luat ca modele oximele salicilaldehidei, *p*-hidroxibenzaldehidei și vanilinei. În spectrul RMN al monooximei II, deplasarea protonului grupei CH=N se află la δ = 8,64 ppm valoare apropiată de a protonului din salicilaldoximă (δ (CH=N) 8,37 ppm). În cazul dioximei și *O*-metildioximei semnalul, δ = 8,51 ppm respectiv δ = 8,03 ppm, se atribuie protonului grupei oximinice vecină cu funcțiunea hidroxil. Deplasarea chimică δ = 8,19 ppm din dioxima III este apropiată de valoarea aceluiași proton din *p*-hidroxibenzaldehidă (δ =8,10 ppm), vanilină (δ = 8,13 ppm) și deci atribuită protonului din grupa CH=N din poziția 1.

În spectrul RMN al compusului IV apar și singlete caracteristice protonilor metilici la δ = 3,85 - 3,92 ppm.

Pentru studiul activității antimicrobiene s-a sintetizat și *O*-metildioxima 5-formilvanilinei XII cu următorii parametri spectrali: IR (KBr) ν C=N 1610 cm^{-1}, RMN ($CDCl_3$) δ, ppm: 7,78 (s.CH=X) 8,01 (s.CH=Y), 6,80 (d.H_2), 7,1 (d.H_6), 3,90 (s.OCH_3).

La compușii sintetizați, cât și la produșii indicați în tabelul 2, s-a testat "in vitro" activitatea antimicrobiană față de unii germeni patogeni izolați clinic din diferite surse infecțioase. Rezultatele experimentale sunt date în tabelele 3 și 4.

Tabelul 3

ACTIVITATEA ANTIMICROBIANĂ PENTRU DERIVAȚII FUNCȚIONALI AI 5-FORMILPROTOCATEHALDEHIDEI

Tulpina microbiană	Compus								
	I	II	III	IV	V	VI	VII	A*	Clf.*
	a b c	a b c	a b c	a b c	a b c	a b c	a b c		
Streptococus β-haemolyticus		12 - -	12 - -	- - -	- - -	- - -			
Streptococus viridans	20	- - -	- - -	- - -	12		- - -		
Staph. aureus (secreție otică)	- - -	- - -	b 10 10	- - -	- - -	- - -	- - -	-	18
Staph. aureus (puroi)	10 - -	8 8 8	8 8 8	7 6 6	- - -	7 6 6	- - -	-	-
Staph. aureus (exudat)	- - -			7 - -	- - -	7 - -	- - -	-	22
E. coli (sursa 1)	18 6 6	- - -	9 9 -	- - -	8 - -	8 - -	7 7 -	-	-
E. coli (sursa 2)	16 16 14	- - -	10 8 -		9 -		12 12 -	-	20
Salmonella enteriditis	13 8 -				9 - -		11 - -	14	21
Shigella flexneri	16 15 -	8 -	118 -	- - -	- - -	11 10 -	- - -	-	-
Pseudomonas aeruginosa (sec. otică)	- - -	- - -	8 - -	- - -	- - -	- - -	18 10 -	-	-
Pseudomonas aeruginosa (coprocultură)	- - -	- - -	8 - -	- - -	- - -	- - -	- - -	-	-
Proteus vulg. (urocultură)	15 10 8	- - -	8 -	- - -	9 - -	8	12 - -	20	-

Concentrație: *a* = 10 mg/ml; *b* = 5 mg/ml; *c* = 2,5 mg/l

Creșterea normală a bacteriei: -

* Ampicilina = A (0,5 mg/ml); Cloramfenicol = Clf (2,5 mg/ml)

Din datele tabelelor se constată că produșii I-VII manifestă activitate antimicrobiană asupra bacteriilor gram-pozitive și gram-negative. 5-Formilprotocatehaldehida I prezintă cele mai mari zone de inhibiție atât pe bacteriile gram-pozitive, cât și gram-negative. O activitate comparabilă se constată pentru dioxima III, în timp ce monooxima II și O-metildioxima IV sunt active numai asupra bacteriilor gram-pozitive. Se remarcă activitatea antibacteriană a dioxinei III față de două tulpini de Staphylococcus aureus și o tulpină de Streptococcus, comparativ cu cea a monoximei II și a O-metildioxinei IV.

Pentru bazele Schiff V și VII apare o bună activitate antimicrobiană pe bacterii gram-negative și o scădere sau lipsa unei activități pe bacterii gram-pozitive. Baza Schiff VII se remarcă față de o tulpină de Pseudomonas aeruginosa pentru care cele două antibiotice martor nu au dezvoltat zone de inhibiție. Compusul VI prezintă activitate antimicrobiană față de stafilococi și pentru câteva bacterii gram-negative. De remarcat că protocatehaldehida VIII manifestă, comparativ cu 5-formilprotocatehaldehida I o activitate antimicrobiană doar pe germenii gram-negativi, în timp ce compusul IX (5-formilvanilina) nu prezintă această activitate față de tulpinele testate.

Tabelul 4

ACTIVITATEA ANTIMICROBIANĂ PENTRU COMPUȘII VIII, X-XV ȘI XXII

Tulpina microbiană	Compus									
	VII	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XXII	A*	Clf.*
	a b c	a b c	a b c	a b c	a b c	a b c	a b c	a b c		
Streptococus b-haemolyticus		- - -	- - -	- - -		- - -	8	- - -		
Streptococus viridans		9	- - -	877		- - -	- - -			
Staph. aureus (secreție otică)		10 8 8	10 8 8	- - -	- - -	- - -	- - -	20 20 20	-	18
Staph. aureus (puroi)		11 11 9	10 9 7	7 6 6	- - -	7 6 6	- - -	12	-	-
Staph. aureus (exudat)	7	- - -	- - -	7 - -	- - -	7 - -	7 - -	- - -	-	22
E. coli (sursa 1)		- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	7	8 6	-	-
E. coli (sursa 2)	- - -	- - -	- - -	- - -		- - -	- - -	7 6 6	-	20
Salmonella enteriditis		- - -	- - -	- - -			- -	- - -	14	21
Shigella flexneri	16 20 0	8 - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	12 - -	-	-
Pseudomonas aeruginosa (sec. otică)			- - -	- - -		- - -	- - -	- - -	-	-
Pseudomonas aeruginosa (coprocultură)	8	- - -	- - -	- - -		- - -	- - -		-	-
Proteus vulg. (urocultură)		- - -	- - -	- - -		- - -	- - -	6 - -	20	-

Concentrație: *a* = 10 mg/ml; *b* = 5 mg/ml; *c* = 2,5 mg/l

Creșterea normală a bacteriei: -

* Ampicilina = A (0,5 mg/ml); Cloramfenicol = Clf (2,5 mg/ml)

Dintre derivații funcționali ai 5-formilvanilinei se evidențiază monooxima X cu activitate bună față de bacterii gram-pozitive. Dioxima XI este activă față de două tulpini de Staphylococus aureus, iar compusul XII manifestă o slabă activitate față de o tulpină de Streptococcus și față de Staphylococcus. Acești compuși sunt inactivi față de bacteriile gram-negative. Monooxima X a înregistrat diametre de inhibiție mai mari față de Staphylococcus aureus comparativ cu monooxima II. Atât dioxima III și O-metildioxima IV provenite de la 5-formilprotocatehaldehidă, cât și derivații corespunzători ai 5-formilvanilinei manifestă un spectru antibacterian asemănător față de bacteriile gram-pozitive.

La bazele Schiff XIII-XV de la 5-formilvanilină se constată o apariție a activității antimicrobiene pe bacterii gram-pozitive comparativ cu aldehida respectivă, dar mult mai slabă decât la bazele Schiff corespunzătoare de la 5-formilprotocatehaldehidă. Derivații XVI-XXI sunt total inactivi. Deci înlocuirea

grupei OH din poziția 3 a 5-formilprotocatehaldehidei cu o grupă OCH_3 determină scăderea sau chiar pierderea activității antimicrobiene.

O activitate biologică crescută se constată și la baza Schiff XXII care mai prezintă o foarte bună activitate și față de tulpina Enterococcus (diametrul de inhibiție este de 20 mm pentru concentrația de 10 mg/ml și 15 mm pentru concentrația de 5 și 2,5 mg/ml).

Există specii ale genului Pseudomonas, Salmonella care ridică mari probleme terapeutice datorită rezistenței la diferite antibiotice. Astfel, pentru specia tip Pseudomonas aeruginosa se remarcă numai patru antibiotice active și anume gentamicina, carbemicilina, tobramycina și colestina. Din datele tabelului 4 se observă o bună activitate antibacteriană asupra acestui bacil pentru compusul VII. Față de genul Salmonella, compusul V și VII manifestă zone de inhibiție a creșterii microbiene.

Raportat la antibioticele de comparație (ampicilină și cloramfenicol) se remarcă acțiunea antimicrobiană semnificativă a 5-formilprotocatehaldehidei I.

Concluzii

- Au fost sintetizați noi derivați funcționali de la 5-formilprotocatehaldehiă. Structura compușilor obținuți a fost confirmată prin metode analitice și spectrale.

- Screeningul activității antimicrobiene efectuat pe compușii testați au evidențiat pentru 5-formilprotocatehaldehidă și o serie de derivați ai săi (monooxima, dioxima, *o*-metildioxima, baze Schiff) o semnificativă acțiune față de germenii gram-pozitivi și gram-negativi. După cum se știe, bacteriile gram-negative ridică mari probleme terapeutice datorită rezistenței la antibioticele clasice. În acest sens, este remarcată activitatea compusului VII față de o tulpină de Pseudomonas aeruginosa rezistentă la ampicilină și cloramfenicol și față de Salmonella enteritides.

Bibliografie

1. SHEKERVAT, D.R. și SABNIS, S., J. Med. Chem., **15**, 1972, p. 1196
2. OBERDORF, K., SAUTER, H., GRAMMENQS, W., KIRSTGEN, R., HARRIES, V., LORENZ, G.,, AMMERMANN, E., GOLD, R.V., SIEGAL, W. și HARREUSA, A., Eur. Pat. Appl. EP 579, 124/1994; Chem. Abstr., **122**, 1995, 55720c
3. MELCHERS, B.P.C., PHILIPPENS, I.H.C.M. și WOLTHUIS, O.L., Pharmacol. Biochem. Behav., **49**, nr. 4, 1994, p. 781; Chem. Abstr., **122**, 1995, 23663v
4. MASSOLINI, G., CARMELINO, M.L. și BARUFFINI, A., Farmaco, **49**, nr. 11, 1994, p. 747; Chem. Abstr., 122, 1995, 27610g
5. MESCHERIAKOVA, L.M., ORLOVA, E.K., SENOVA, Z.P., MOCHALOVA, O.A., SPERANSKAIA, N.P., BUROV, I.U.V. și ZAGOREVSKI, V.A., Him. Farm. J., XII/4 1978, p. 50
6. ADOLF, H., Brevet SUA 3491832, 1976,; Chem. Abstr., **86**, 1976, 5155
7. TESTA, E., NICOLAUS, B.J.R., MARIANI, L. și PAGANI, G., Helv. Chim. Acta., **46**, 1963, p. 766
8. KITATSUME, T., Jpn. Kokai Tokkyo Koho J.P., 63 60952, 1988; Chem. Abstr., **109**, 1988, 128076
9. HART, T.W. și SHARP, B.W., Eur. Pat. Appl E P 404671, 1990; Chem. Abstr. **115**, 1991, 92075
10. OZAWA, S. și ASANO, T., Jpn. Kokai Tokkyo Koho J.P. 03 264567, 1991; Chem. Abstr., **116**, 1992, 128966
11. NICOLAE, A., MAIOR, O., CRIMPITA, M. și BIRSAN, M., Rev. Chim. (București), **48**, nr. 2, 1997, p. 107
12. BALS, M., Terapia infecției, Ed. Medicală, București, 1971, p. 297
13. BÎLBÎIE, V. și POZSGI, N., Bacteriologia medicală, Ed. Medicală, vol I, București, 1984, p. 343
14. MAIOR, O. și NICOLAE, A., Rev. Chim. (București), **41**, 1990, p. 119
15. NICOLAE, A., MAIOR, O., DRĂGHICI, C. și CRANGUȘI, N., Rev. Chim. (București), **46**, 1995, p. 13
16. NICOLAE, A. și MAIOR, O., Rev. Chim. (București), **41**, 1990, p. 223
17. SUPURAN, C.T., NICOLAE, A. și POPESCU, A., Eur. J. Med., **31**, 1996, p. 431

Intrat în redacție: 31 VII 1996

GETA IRIMIA
RALUCA MOCANU
ROMEO OLARU
IOAN SĂRGHIE

Studiul cantitativ al complecşilor de Ni (II) şi Mn (II) cu *o*-hidroxibenzofenone substituite prin metode extractiv - polarografice şi extractiv - fotometrice

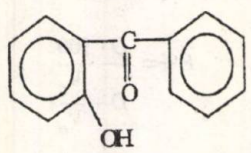
C.Z.: 544.19:547.631.6

The present study is devoted to the investigation of substituted o-hydroxybenzophenones as possible organic reactives with various applications in analytic chemistry.

From this class of compounds there have been studied 2-hydroxy-5-metylbenzophenone and 2-hydroxy-4-methoxy-benzophenone, as possible extraction agents of the Ni^{2+} and Mn^{2+} ions from the aqueous solution.

The authors have established the optimum parameters and working conditions for attaining as high an extraction yield as possible (over 96%). Both reactives extract the Ni^{2+} ions, while Mn^{2+} is extracted only by 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone. On considering the properties of such organic ligands of forming soluble, coloured and extractible complexes with the metallic ions, an extractive-photometric method for the determination of Ni^{2+} with 2-hydroxy-5-methyl-benzophenone has been proposed.

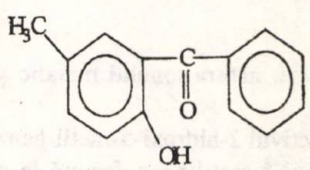
Existența *o*-hidroxibenzofenonei (formula I) a fost semnalată pentru prima dată în anul 1910, în cantități mici, alături de esterul fenilic al acidului benzoic. Începând cu anul 1919 apar numeroase lucrări, care se ocupă de sinteza și aplicațiile practice ale compușilor aparținând acestei clase [1-6].



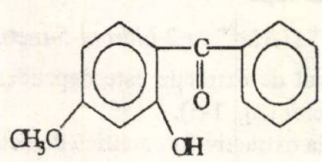
I

Posibilitatea substituțiilor în molecula lor, cât și reactivitatea deosebită, au făcut din *o*-hidroxibenzofenonele substituite o categorie de combinații cu multiple și diverse aplicații practice. Preocupările privind utilizarea lor ca agenți de extracție sunt, însă, mai restrânse.

Lucrarea studiază comportamentul 2-hidroxi-5-metil-benzofenonei și 2-hidroxi-4-metoxi-benzofenonei (formulele II și III) ca agenți de extracție ai ionilor de Ni^{2+} și Mn^{2+} cu care formează complecși extractibili în solvenți organici, având structura dată în formula IV.

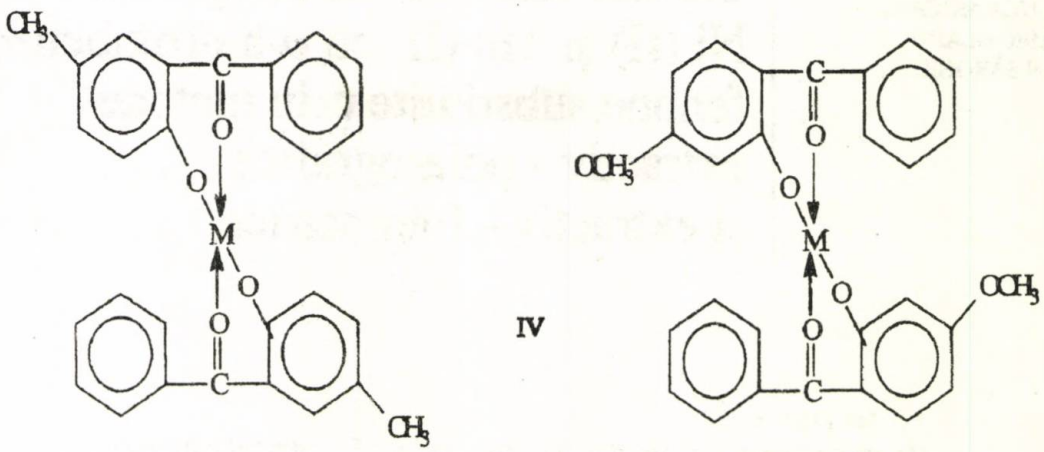


II



III

Chim. GETA IRIMIA, chim. RALUCA MOCANU și chim. ROMEO OLARIU, Universitatea "Al. I. Cuza", Iași, Facultatea de Chimie; chim. IOAN SĂRGHIE, Universitatea Tehnică "Gh. Asachi" Iași. Facultatea de Chimie



IV

Partea experimentală

Extracția Ni^{2+} și Mn^{2+} s-a făcut din soluțiile apoase ale acetaților lor, preparate în concentrație de 10^{-2} moli/L și standardizate gravimetric [7]. *p*H-ul soluțiilor s-a menținut constant cu ajutorul soluțiilor tampon de acid acetic-acetat de sodiu.

Reactivii organici 2-hidrooxi-5-metil-benzofenonă și 2-hidroxi-4-metoxi-benzofenonă au fost preparați sub formă de soluții de concentrație 10^{-2} moli/L în toluen. Pentru extracție s-au utilizat 10 ml soluție apoasă a ionului de Ni^{2+} sau Mn^{2+}, echilibrați în cilindri cu dop rodat, cu 25 ml soluție de reactiv organic în toluen. Agitarea fazelor s-a realizat cu un dispozitiv prevăzut cu un sistem de programare a agitării prin rotire, la o viteză de 60 rotații/min [8].

Probele pentru determinarea cantitativă au fost colectate din faza apoasă: nichelul s-a determinat polarografic [9], iar manganul prin metoda cu persulfat de amoniu [10]. Determinările s-au făcut cu un spectrofotometru tip HACA DR/2000, un polarograf EPM tip LP7e și cu un *p*H-metru OP-211/2 RADELKIS.

În calculul mărimilor, care caracterizează procesul de extracție, s-a folosit relația (1):

$$E\% = \frac{D \cdot 100}{D + \frac{V_a}{V_o}} \qquad (1)$$

în care

E este procent de extracție;

D - coeficient de repartiție;

V_a, V_o - volumul fazei apoase și respectiv al celei organice.

Rezultate și discuții

Extracția Ni^{2+} și Mn^{2+} cu 2-hidroxi-5-metil-benzofenonă

Procesul de extracție este dependent de *p*H-ul fazei apoase, natura ionului metalic și timpul de agitare al fazelor (fig. 1-3).

Metoda extractiv-fotometrică de determinare a Ni^{2+} cu reactivul 2-hidroxi-5-metil-benzofenonă

Complexul solubil obținut între Ni^{2+} și reactivul 2-hidroxi-5-metil-benzofenonă la pH = 6 este colorat în verde. S-a stabilit, de asemenea, prin metode spectrofotometrice [11], că raportul metal/ligand în acest complex este de 1:2. Stabilitatea în timp, extractibilitatea lui din soluții apoase și sensibilitatea foarte bună a reacției dintre metal și ligandul organic au recomandat 2-hidroxi-5-metil-benzofenona drept un

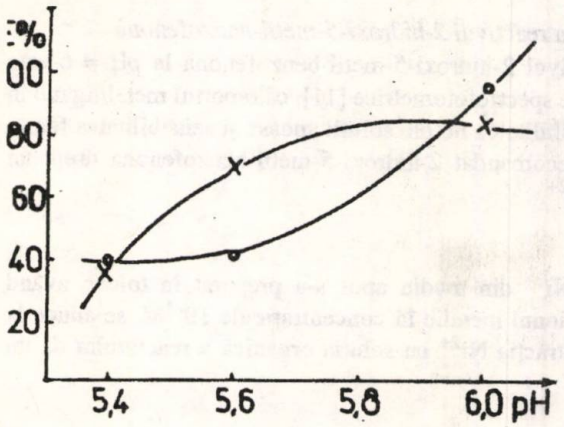


Fig. 1. Dependența procesului de extracție de *p*H-ul fazei apoase după 50 min de agitare:
* Ni^{2+}; x Mn^2

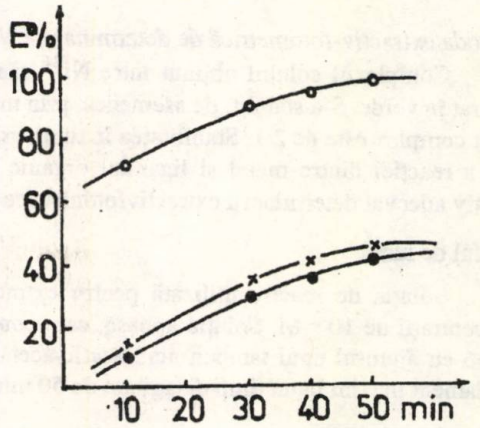


Fig. 2. Cinetica extracției Ni^{2+} cu 2-hidroxi-5-metil-benzofenona
* *p*H = 5,40; x *p*H = 5,60; o *p*H = 6.00

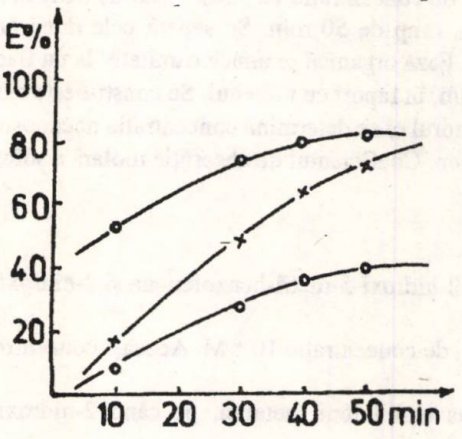


Fig. 3. Cinetica extracției Mn^{2+} cu 2-hidroxi-5-metil-benzofenona
* *p*H = 5,40; x *p*H = 5,60; o *p*H = 6.00

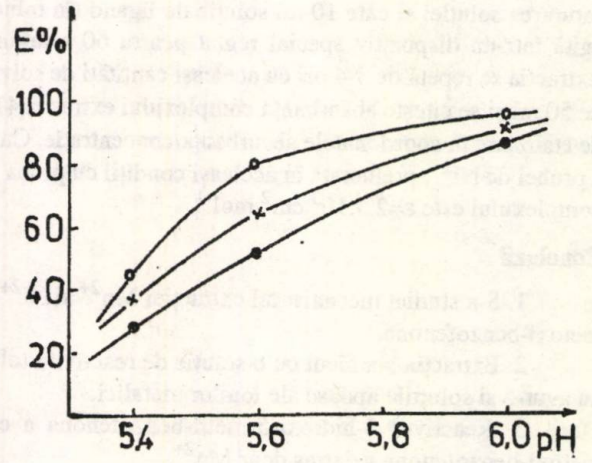


Fig. 4. Dependența procentului de extracție al Mn^{2+} cu 2-hidroxi-4-metoxi-benzofenona funcție de *p*H-ul fazei apoase:
* *p*H = 5,40; x *p*H = 5,60 o *p*H = 6,00

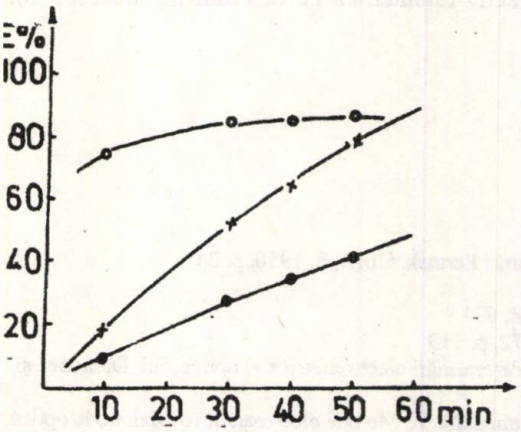


Fig. 5. Cinetica extracției Mn^{2+} cu 2-hidroxi-4-metoxi-benzofenona :
* *p*H = 5,40; x *p*H = 5,60 o *p*H = 6,00

Extracția Mn^{2+} cu 2-hidroxi-4-metoxi-benzofenonă

Rezultatele experimentale probează că extracția Mn^{2+} este dependentă de *p*H-ul fazei apoase și de timpul de agitare (fig. 4, 5).

Din datele experimentale obținute se constată că reactivii din clasa benzofenonelor pot fi utilizați la extracția unor ioni metalici. La *p*H = 6,00 și după 50 min de agitare a fazelor Ni^{2+} și Mn^{2+} se extrag cu acești reactivi, în proporție de 80%. Efectuând 2-3 extracții succesive procentul de extracție poate trece peste valoarea de 95%.

Determinarea Ni^{2+} și Mn^{2+} în faza apoasă

Concentrația ionilor rămași în faza apoasă după extracție s-a determinat spectrofotometric (Mn^{2+}) și polarografic (Ni^{2+}).

Determinarea spectrofotometrică a Mn^{2+} s-a făcut prin metoda oxidării cu persulfat de amoniu [10]. Ionul de Ni^{2+} s-a dozat prin metoda polarografică [7].

Metoda extractiv-fotometrică de determinare a Ni^{2+} cu reactivul 2-hidroxi-5-metil-benzofenonă

Complexul solubil obținut între Ni^{2+} și reactivul 2-hidroxi-5-metil-benzofenonă la *p*H = 6 este colorat în verde. S-a stabilit, de asemenea, prin metode spectrofotometrice [11], că raportul metal/ligand în acest complex este de 2:1. Stabilitatea în timp, extractibilitatea lui din soluții apoase și sensibilitatea foarte bună a reacției dintre metal și ligandul organic au recomandat 2-hidroxi-5-metil-benzofenona drept un reactiv adecvat determinării extractivfotometrice a Ni^{2+}.

Modul de lucru

Soluția de reactiv utilizată pentru extracția Ni^{2+} din mediu apos s-a preparat în toluen având concentrații de 10^{-2} M. Soluția apoasă, care conține ionul metalic în concentrație de 10^{-4}M, se aduce la *p*H=6 cu ajutorul unui tampon acid acetic-acetat. Extracția Ni^{2+} cu soluția organică a reactivului dă un randament maxim la un timp de agitare de 50 min.

Curba de etalonare

Se iau 4-5 probe dintr-o soluție standard de Ni^{2+} care au concentrația cuprinsă între 10-30 μg/ml, interval în care este respectată legea Bouguer-Lambert-Beer și se aduce la un volum de 10 ml fiecare cu ajutorul soluției tampon. Probele sunt introduse în pâlnii de separare, li se adaugă NaCl solidă până la saturarea soluției și câte 10 ml soluție de ligand (în toluen), de concentrație 10^{-2} M. Vasul de extracție se agită într-un dispozitiv special reglat pentru 60 rotații/min, timp de 50 min. Se separă cele două faze. Extracția se repetă de 3-4 ori cu aceleași cantități de solvent. Faza organică se aduce cantitativ la un flacon de 50 ml și se citește absorbanța complexului extras la 410 nm, în raport cu toluenul. Se construiește curba de etalonare în coordonatele absorbanță/concentrație. Cu ajutorul ei se determină concentrația necunoscută a probei de Ni^{2+}, prelucrată în aceleași condiții cu proba etalon. Coeficientul de absorbție molară a soluției complexului este $\varepsilon=2,5.10^3$ cm^2 mol^{-1}.

Concluzii

1. S-a studiat mecanismul extracției Mn^{2+} și Ni^{2+} cu 2-hidroxi-5-metil-benzofenona și 2-hidroxi-4-metoxi-benzofenona.

2. Extracția s-a făcut cu o soluție de reactiv în toluen, de concentrație 10^{-2} M. Aceeași concentrație au avut-o și soluțiile apoase ale ionilor metalici.

3. Reactivul 2-hidroxi-5-metil-benzofenona a extras ambii ioni metalici, pe când 2-hidroxi-4-metoxi-benzofenona a extras doar Mn^{2+}.

4. S-au calculat principalii parametri care caracterizează extracția, coeficientul de repartiție și procentul de extracție. De asemenea, s-au calculat *p*H-ul și timpul optim pentru un randament maxim al extracției.

5. S-a studiat dependența extracției de *p*H, timp de agitare, natura ionului metalic.

6. Ținând seama de capacitatea 2-hidroxi-5-metil-benzofenonei de a forma un complex solubil, colorat și extractibil cu Ni^{2+}, s-a propus o metodă extractiv-fotometrică de determinare a acestui ion metalic.

Biliografie

1.PHEIFFER, R. B., **44**, 1919, p. 2658
2. GOHN, M.B., **17**, 1920, p. 104·
3. HAMADA, B. J., Indian Chem. Soc., **9**, 1934, . p. 181
4. BICKE, W., Am. Soc., **54**, 1936, p. 1446
5. ZHIVOPISTEV, V.P. și KARAVANOV, N.A., Uchenye Zapiski Permsk. Univ., **3**, 1950, p. 35
6. HAMADA, B., J. Indian Chem. Soc., **7**, 1957, p. 90
7. *** Standard Methods of Chemical Analysis, IA, 1975, p. 638, 694
8. SĂRGHIE, I. și FIȘEL, S., Chimie analitică, București, **2**, 1972, p. 113
9. LUCA, C. și ENEA, O., Determinarea constantelor analitice-determinări electrometrice și optice, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1971
10. NACU, Al. și colaboratorii, Chimie analitică și analiză instrumentală, II, Metode electroanalitice și metode optice, Ed. IP Iași, 1988, p. 150
11. PARALESCU, I.A. și POPA, Gr., Chimie analitică, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1977

Intrat în redacție: 30 V 1995

RALUCA ISOPESCU
ROMULUS DIMA
LUMINIȚA GÎJIU
IOANA URSEANU

Dimensionarea utilajelor de separare cu membrane

Permeație de gaze la presiune variabilă

C.Z.: 66.071.6 /.066.5

We present the mathematical model for the gaseous permeation process at variable pressure, with concurrent and countercurrent flow, solved by the Luus-Jakola metod. The obtained results are compared with the experimental results of other researches; the concordance of these two value sets confirms the validity of the optimisation method used.

Separarea amestecurilor gazoase prin procedee de membrană oferă, în general, o alternativă mai economică în comparație cu metodele clasice [1]. Procesul în sine este rezultatul solubilităților diferite ale componenților într-un material polimeric, forța motoare constituind-o diferența presiunilor parțiale în cele două compartimente ale modulului. Cele mai des utilizate sunt membranele plane, dispuse în module spirale și cele capilare (module hollow-fiber).

Curgerea celor două faze (rejectat și permeat) prin aceste utilaje de separare este însoțită de o cădere de presiune, care poate deveni importantă în cazul modulelor lungi, cu secțiuni de curgere mici, operate la debite ridicate. Variația presiunii influențează, pe de o parte, caracteristicile de performanță ale utilajelor, iar pe de altă parte, impune recomprimări ale celor două fracțiuni între treptele unei cascade de separare.

În cazul modulelor capilare, capetele deschise ale fibrelor sunt prinse într-o placă de capăt (excepție făcând modulele fabricate de firma Dow, prevăzute cu două plăci de capăt în care sunt fixate capilarele). Permeatul este colectat la capătul deschis al fibrelor.

În lucrarea de față se prezintă un model matematic al procesului de permeație gazoasă pentru module hollow-fiber, care ia în considerație efectul căderii de presiune în interiorul fibrelor capilare (pentru faza permeat).

S-a dimensionat suprafața necesară într-un ansamblu de module hollow-fiber pentru separarea unui amestec O_2-N_2 cu concentrația inițială a oxigenului 0,2078.

Ipotezele modelului. Scheme de circulație

Formularea modelului matematic este făcută în următoarele ipoteze [2]:

- comportare ideală a amestecului gazos;
- operare izotermă;
- permeabilitățile celor doi componenți sunt independente de concentrație și presiune;
- stratul poros, ce constituie suportul membranei, opune o rezistență neglijabilă la curgerea gazului;
- dispersia axială neglijabilă;
- căderea de presiune pentru rejectat este neglijabilă;
- curgere laminară;
- deformație neglijabilă a fibrei sub presiune.

Performanțele de separare ale modulelor cu membrane depind de modul de circulație a celor două faze, utilajele industriale fiind operate în echicurent sau contracurent (fig. 1).

Ing. RALUCA ISOPESCU, conf. dr. ing. ROMULUS DIMA, ing. LUMINIȚA GÎJIU și ing. IOANA URSEANU, Universitatea Politehnica București. Facultatea de Chimie Industrială

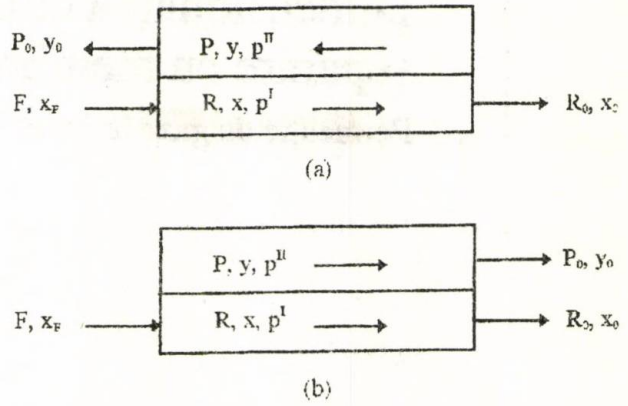


Fig.1. Module de separare a amestecurilor gazoase cu circulație în contracurent (*a*) și echicurent (*b*)

A. Circulație în contracurent

Schița unui modul cu circulație în contracurent este prezentată în figura 1a.

Considerând un amestec gazos ce conține componenții A și B, pentru un element diferențial de arie, ecuațiile de transport ale celor doi componenți sunt:

$$d(y_A \cdot P) = \frac{P_A \cdot (p^I \cdot x_A - p^{II} \cdot y_A) \cdot dS}{\delta_m} \tag{1}$$

$$d(y_B \cdot P) = d[(1-y_A) \cdot P] = \frac{P_B \cdot [p^I \cdot (1-x_A) - p^{II} \cdot (1-y_A)] \cdot dS}{\delta_m} \tag{2}$$

iar cele de bilanț de masă au forma:

$$R = P + P_o \tag{3}$$

$$R.x = P.y + R_o x_o \tag{4}$$

$$R.(1-x) = P.(1-y) + R_o(1-x_o) \tag{5}$$

$$dR = dP \tag{6}$$

$$d(x.R) = d(y.P) \tag{7}$$

Adunând ecuațiile (1) și (2) și ținând seama de ecuația (6) rezultă:

$$\frac{dS}{dR} = [(P_A/\delta_m) \cdot (p^I \cdot x - p^{II} \cdot y) + (P_B/\delta_m) \cdot [p^I \cdot (1-x) - p^{II} \cdot (1-y)]]^{-1} \tag{8}$$

Întrucât $d(x.R) = x \,.\, dR + R \,.\, dx$ și combinând ecuațiile (1) și (7) rezultă:

$$\frac{dR}{dx} = \frac{R}{x - (P_A/\delta_m) \cdot (p^I \cdot x - p^{II} \cdot y) \cdot (dS/dR)} \tag{9}$$

Înlocuind ecuația (8) în ecuația (9) și utilizând notațiile:

$$r_p = p^I / p^{II};\ \alpha = P_A / P_B \text{ și } R' = R / R_o \tag{10}$$

se obține:

$$\frac{dR'}{dx} = -\frac{R'}{x + \dfrac{\alpha}{1-\alpha+[(r_p-1)/(x-r_p \cdot y)]}} = -f_1 \tag{11}$$

Notând:

$$k = R_o / [p^I . (P_B / \delta_m)] \tag{11.a}$$

ecuația (8) poate fi scrisă:

$$\frac{dS}{dR'} = \frac{k}{\alpha \cdot (x - r_p \cdot y) + (1-x) + r_p \cdot (1-y)} = k \cdot f_2 \tag{12}$$

și înmulțind ecuațiile (11) și (12) rezultă:

$$dS / dx = -k . f_1 . f_2 \tag{13}$$

Pentru determinarea căderii de presiune se utilizează ecuația Hagen-Poiseuille, care pentru un gaz ideal poate fi scrisă:

$$\frac{dp^{II}}{dz} = \frac{128 \cdot \mu \cdot P \cdot T \cdot p_s}{\pi \cdot N \cdot D_i^4 \cdot T_s \cdot p^{II}} \tag{14}$$

Aria membranei, exprimată în formă diferențială este:

$$dS = \pi . D_e . N . dz \tag{15}$$

Înlocuind dz din ecuația (14) în ecuația (13) rezultă:

$$\frac{dp^{II}}{dS} = \frac{128 \cdot \mu \cdot P \cdot T \cdot p_s}{(\pi \cdot N)^2 \cdot D_e \cdot D_i^4 \cdot T_s \cdot p^{II}} \tag{16}$$

și înmulțind ecuațiile (13) și (16), folosind ecuația (3) și relațiile de definire a r_p și R' (10) se obține:

$$dr_p / dx = k_1 . f_1 . f_2 . f_3 \tag{17}$$

$$f_3 = (R' - 1) / r_p \tag{18}$$

$$k_1 = \frac{128 \cdot \mu \cdot R_0^2 \cdot p_s \cdot T}{(\pi \cdot N)^2 \cdot D_e \cdot D_i^4 \cdot (p^I)^3 \cdot (P_B / \delta_m) \cdot T_s} \tag{19}$$

Soluționarea modelului matematic pentru dimensionare

Rezolvarea modelului matematic se face pentru valori date ale debitului de alimentare și gradului de separare θ. Prin integrarea sistemului de ecuații (11), (13), (17) rezultă suprafața de transfer necesară din care, pe baza datelor constructive ale modulelor hollow-fiber, se calculează direct lungimea totală a modulelor. Sistemul de ecuații s-a integrat cu metoda Runge-Kutta de ordinul 4. Dat fiind faptul că din modul de formulare a modelului matematic pentru circulația în contracurent valorile concentrației componentului mai permeabil, x și raportului de presiuni r_p sunt cunoscute la capătul liber al fibrei, unde are loc și alimentarea, iar integrarea se face de la capătul închis unde se cunoaște valoarea debitului adimensional de rejectat R a fost necesară includerea rezolvării sistemului de ecuații într-o problemă de optimizare. Funcția obiectiv este dată de relația:

$$FO = (x_F - \hat{x}_F)^2 + (r_p - \hat{r}_p)^2$$

în care x_F, r_p reprezintă valorile cunoscute ale concentrației debitului de alimentare și raportului de presiuni la capătul de alimentare, iar x_F, r_p sunt valorile calculate pe baza modelului matematic.

Minimizarea funcției obiectiv s-a realizat prin metoda aleatoare propusă de Luus - Jaakola [3], recomandată pentru căutarea optimului funcției obiectiv multimodale specifice problemelor de estimare a parametrilor modelelor matematice. Conform principiului acestui algoritm se efectuează întâi o explorare pe direcții generate aleator pentru identificarea zonelor în care de găsește optimul global, urmată de rafinarea acestuia.

Concentrația O_2 în permeat în orice punct cu excepția capătului închis este obținută combinând ecuațiile (3) și (4), împreună cu relația de definiție a R':

$$y = \frac{x \cdot R' - x_o}{R' - 1} \tag{20}$$

O expresie pentru y la capătul închis al fibrelor este obținută din ecuațiile (1) și (2), când R = 0. Rezultă o ecuație de ordinul 2 a cărei soluție este:

$$y = \frac{1 + (\alpha - 1) \cdot (r_p + x)}{2 \cdot r_p \cdot (\alpha - 1)} - \frac{\{[1 + (\alpha - 1) \cdot (r_p + x)]^2 - 4 \cdot r_p \cdot \alpha \cdot (\alpha - 1) \cdot x\}^{1/2}}{2 \cdot r_p \cdot (\alpha - 1)} \tag{21}$$

Dimensionarea s-a făcut pentru un debit de alimentare 7,2 . 10^{-5} m^3/s și prin impunerea unui grad de separare $\theta = 0,05$. Pentru acest caz s-a obținut o lungime totală z = 1,489 m. Constructiv s-a propus o cascadă de trei module de dimensiuni diferite: 0,25, 0,5 și 0,75 m, ale cărei caracteristici sunt prezentate în tabelul 1.

Soluționarea modelului matematic în cazul simulării funcționării succesiunii de module hollow-fiber

Pentru instalația dimensionată s-au făcut simulări ale funcționării pentru alte valori ale gradului de separare: $\theta = 0,3$ și $\theta = 0,5$, ținându-se seama și de faptul că pe porțiunea de prindere nu variază decât raportul de presiuni r_p.

În cazul simulării integrarea sistemului de ecuații diferențiale (11), (13), (17) s-a făcut considerând dimensiunile date și, în consecință, debitul, ce poate fi prelucrat, rămâne o variabilă ce trebuie determinată prin calcul. Funcția obiectiv va conține astfel și un termen ce corelează debitul adimenional de rejectat:

$$FO = (x_F - \hat{x}_F)^2 + (r_p - \hat{r}_p)^2 + (R' - \hat{R}')^2$$

unde R' reprezintă valoarea cunoscută a raportului $R' = R / R_o$ la capătul de alimentare, iar R' este valoarea calculată pe baza modelului matematic.

B. Circulația în echicurent

Schița unui modul cu circulație în echicurent este prezentată în figura 1.b.

Ecuațiile modelului matematic pentru curgerea în echicurent au fost deduse în mod asemănător celor de la curgerea în contracurent. Ecuațiile, ce vor fi integrate, sunt:

$$\frac{dR^*}{dx} = -\frac{R^*}{x + \dfrac{\alpha}{1 - \alpha + [(r_p - 1) / (x - r_p \cdot y)]}} = -f_4 \tag{23}$$

$$\frac{dS}{dx} = k_2 \cdot f_2 \cdot f_4 \tag{24}$$

și

$$\frac{dr_p}{dx} = k_3 \cdot f_2 \cdot f_4 \cdot f_5 \tag{25}$$

unde:

$$R^* = R / F$$

$$k_2 = k_F / R_o \tag{26}$$

$$k_3 = k_1 . F^2 / R_o^2 \tag{27}$$

și

$$f_5 = (1 - R^*) / r_p \tag{28}$$

Ecuațiile (23) - (25) au fost integrate numeric de la intrarea în modul, unde:

$$x = x_F,\ R^* = 1,\ r_p = r_{pc} \text{ și } S = 0$$

la ieșirea din modul, unde:

$$x = x_o,\ R^* = 1\text{-}\theta \text{ și } r_p = p^{II}_{final} / p^{I}$$

Concentrația O_2 în permeat în orice punct, cu excepția celei corespunzătoare intrării amestecului gazos în modul, este dată de relația:

$$y = \frac{x_F \cdot x \cdot R^*}{1 - R^*} \tag{26}$$

Concentrația permeatului corespunzătoare alimentării modulului este dată de ecuația (21).

Soluționarea modelului matematic în cazul simulării funcționării succesiunii de module hellow-fiber

Pentru circulația în echicurent integrarea sistemului format de ecuațiile (23), (24) și (25) se face de la capătul închis al fibrelor, la care sunt cunoscute valorile pentru concentrația în rejectat (care la acest capăt este chiar cea a alimentării $x = x_F$), aria ($S = 0$), raportul adimensional de debite $R^* = 1$.

Pentru un grad de separare θ impus se vor estima valorile raportului de presiuni și ale raportului adimensional de debite la capătul închis al fibrei prin minimizarea funcției obiectiv ce reprezintă suma pătratelor abaterilor între valorile reale și cele calculate pentru raportul presiunilor la ieșirea permeatului (r_p) și debitului adimensional de rejectat (R*).

$$FO = (r_p - \hat{r}_p)^2 + (R^* - \hat{R}^*)^2 \tag{27}$$

Metodele de integrare și optimizare sunt aceleași cu cele utilizate pentru circulația în contracurent.

Rezultate și discuții

Pentru verificarea modelelor corespunzătoare celor două variante de curgere a fazelor, s-au utilizat rezultatele experimentale obținute de [2] pentru o cascadă de separare alcătuită din trei module având caracteristicile constructive și de operare prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

CARACTERISTICILE CONSTRUCTIVE ȘI DE OPERARE ALE CASCADEI

Caracteristica	Modul 1	Modul 2	Modul 3
Lungimea activă, m	0,75	0,5	0,25
Lungimea inactivă, m - între module - la capătul deschis		0,08 0,04	
Diametrul fibrelor, μm - interior - exterior		145 373	
Nr. fibre capilare/modul		80	
Presiunea de operare, kPa - intrare amestec - ieșire permeat		691 103	
Permeabilitatea azotului P_B/δ_m, $Nm^3/m^2 . P_a . s$		$2{,}8108.10^{-11}$	

Sunt prezentate comparativ rezultatele obținute pentru presiune constantă și variabilă în interiorul fibrelor capilare (permeat). În cazul variantei p = constant valoarea presiunii permeatului a fost considerată cea de la capătul închis al fibrelor (ieșire permeat).

Rezolvarea modelului s-a efectuat impunând câteva valori pentru gradul de separare final (θ), debitele de alimentare corespunzătroare fiind calculate prin rezolvarea problemei de optimizare. Variația debitelor de permeat în lungul modulelor este prezentată în figurile 2-5. Se constată concordanța rezultatelor obținute pe baza calculului numeric cu cele obținute experimental. Căderea de presiune (fig. 6) în compartimentul permeatului este semnificativă (aproximativ 0,5 at pentru o lungime totală de 1,7 m), aspect de care trebuie să se țină seama în cazul utilizării unui număr mai redus de module.

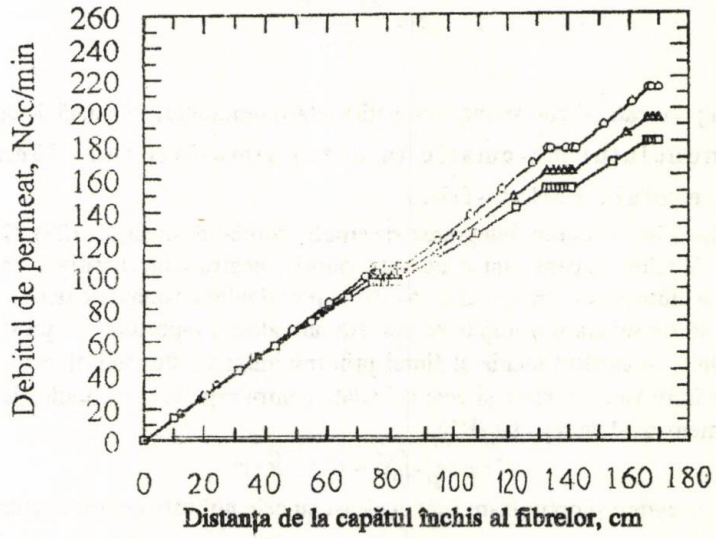


Fig. 2. Variația debitului de permeat de-a lungul modulului, la circulația în echicurent, presiunea permeatului variabilă: —o— (θ=5%),—Δ— (θ=30%), —□— (θ=50%)

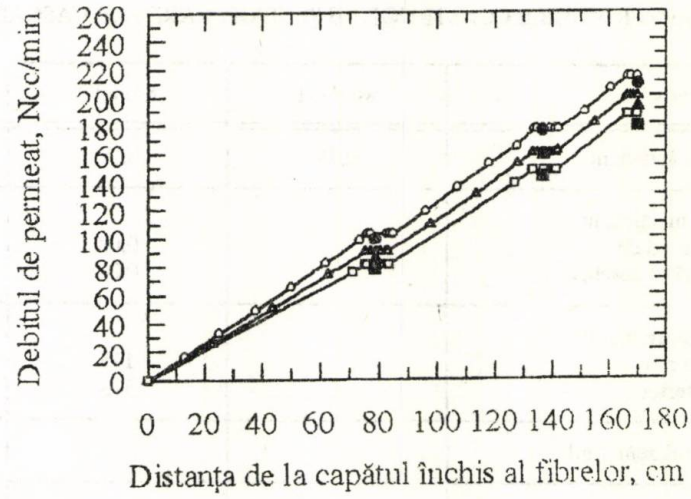


Fig. 3. Variația debitului de permeat de-a lungul modulului, la circulația în contracurent, presiunea permeatului variabilă:—o— (θ=5%), —Δ—(θ=30%), —□— (θ=50%) soluții numerice
—●— (θ=5%), —▲— (θ=30%), —■— (θ=50%) date experimentale.

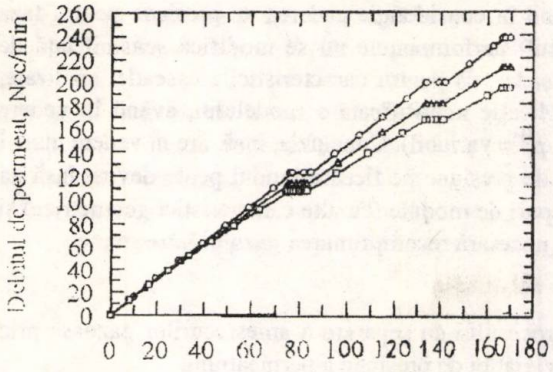


Fig. 4. Variația debitului de permeat de-a lungul modulului, la circulația în echicurent, presiunea permeatului constantă:
—o—(θ=5%), —Δ— (θ=30%), —□— (θ=50%)

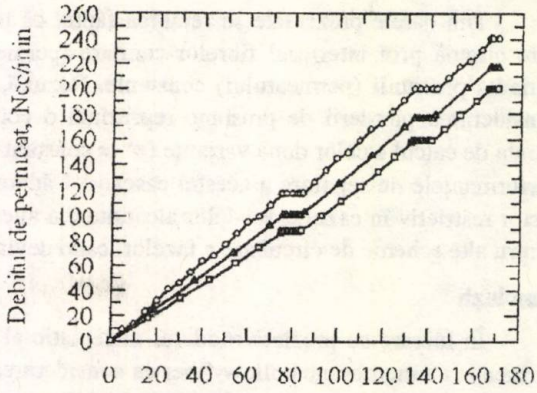


Fig. 5. Variația debitului de permeat de-a lungul modulului, la circulația în contracurent, presiunea permeatului constantă:
—o—(θ=5%), —Δ— (θ=30%), —□— (θ=50%)

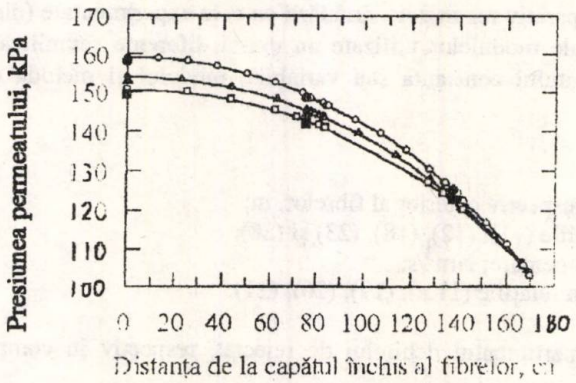


Fig. 6. Variația presiunii permeatului de-a lungul modulului, la circulația în contracurent:
—o—(θ=5%), —Δ— (θ=30%), —□— (θ=50%) soluții numerice, —●—(θ=5%), —▲— (θ=30%), —■— (θ=50%)

Prin rezolvarea modelului au fost obținute profilele de concentrație a O_2 în permeat în variantele de calcul menționate. Valorile finale ale concentrației O_2 sunt prezentate în tabelul 2.

Prin analiza acestora se constată că pentru grade de separare (θ) mici compoziția permeatului variază foarte puțin pentru circulația în echicurent comparativ cu contracurentul, atât pentru varianta p^{II}= constant, cât și pentru cea în care presiunea permeatului este variabilă. Însă, odată cu creșterea gradului de separare concentrațiile O_2 în permeat devin mai mari la circulația în contracurent, pentru cazul analizat diferențele între cele două scheme de circulație fiind de aproximativ 10%.

Tabelul 2
CONCENTRAȚIILE FINALE ALE O_2 ÎN PERMEAT

Modul de circulație a fazelor	θ= 0,05		θ= 0,3		θ= 0,5	
	p = var.	p = const	p = const	p = var	p = const	p = const.
Echicurent	0,4672	0,496	0,3929	0,411	0,3294	0,338
Contracurent	0,471	0,499	0,415	0,433	0,357	0,366

Din datele prezentate se remarcă faptul că luând în considerație căderea de presiune pentru faza care circulă prin interiorul fibrelor capilare (permeatul) performanțele nu se modifică sensibil față de varianta presiunii (permeatului) constante. Rezultă, așadar, că pentru caracteristicile cascadei analizate, considerarea pierderii de presiune reprezintă o complicație nejustificată a modelului, având în vedere durata de calcul a celor două variante (p^{II} = constant și p^{II} = variabil). Concluzia, însă, are în vedere numai performanțele de separare a acestei cascade. Căderea de presiune pe fiecare modul poate deveni însă un factor restrictiv în cazul cascadelor alcătuite din alte tipuri de module (cu alte caracteristici geometrice) și pentru alte scheme de circulație a fazelor, când devine necesară recomprimarea gazului între trepte.

Concluzii

În lucrare se prezintă modelul matematic al procesului de separare a amestecurilor gazoase prin permeație cu membrane hollow-fiber cu considerarea variației de presiune a permeatului.

Deduse pe baza mecanismului solubilizare-difuzie pentru amestecuri binare, ecuațiile modelului descriu variația debitului (adimensional) de rejectat, ariei modulului și presiunii pentru curgerea laminară a permeatului în funcție de compoziția rejectatului, în echi- și contracurent. Pentru un grad de separare impus, parametrii necunoscuți ai modelului, utilizați drept condiții inițiale, au fost estimați prin formularea unei probleme de optimizare, minimizarea funcției obiectiv realizându-se prin metoda aleatoare Luus-Jaakola.

Sunt prezentate comparativ rezultatele simulării cu cele experimentale (din literatură). Deși pentru caracteristicile specificate ale modulelor utilizate nu există diferențe semnificative între variantele, ce consideră presiunea permeatului constantă sau variabilă, modelul și metoda de calcul prezentate au aplicabilitate generală.

Notații

D_i, D_e - diametrul interior, respectiv exterior al fibrelor, m;
f_{1-5} - funcții definite în relațiile (11), (12), (18), (23) și (28);
F - debitul volumetric de alimentare, Nm^3/s;
k, k_{1-3} - constante definite în relațiile (11.a), (19), (26), (27);
N - numărul de fibre;
p^I, p^{II} - presiunea în compartimentul debitului de rejectat, respectiv în compartimentul debitului de permeat, Pa;
P_A, P_B - permeabilitatea componentului A (O_2), respectiv B(N_2);
P, P_o - debitul curent de permeat, respectiv debitul de permeat la ieșire, Nm^3/s;
p_s - presiunea standard, Pa;
Ps - debitul de permeat în condiții standard de temperatură și presiune, Nm^3/s;
R, R_o - debitul curent de rejectat, respectiv debitul de rejectat la ieșire, Nm^3/s;
$R = R / R_o$ - debitul adimensional de rejectat în cazul curgerii în contracurent;
$R^* = R/F$ - debitul adimensional de rejectat în cazul curgerii în echicurent;
r_p - p^{II} / p^I - raportul de presiuni;
r_{pc} - raportul de presiuni la capătul închis al fibrelor;
T - temperatura absolută, K;
T_s - temperatura standard, K;
x,y - fracția molară a componentului mai permeabil (O_2) în rejectat, respectiv în permeat;
x_F - fracția molară a O_2 în debitul de alimentare;
x_o - fracția molară a O_2 în rejectat la ieșirea din modul;
y_o - fracția molară a O_2 în permeat la ieșirea din modul.

Simboluri grecești

$\alpha = P_A / P_B$ - factorul de separare;
μ = viscozitatea amestecului gazos supus separării, Pa.s;
$\theta = P/F$ - gradul de separare

Bibliografie

1. SPILLMAN, R.W. și GRACE, W.R., Chem. Eng. Progr., **85**, 1989, p. 41
2. GIGLIA, S., BIKSON, B., PERRIN, J.E. și DONATELLI, A.A., Ind. Eng. Chem. Res., **30**, 1991, p. 1239
3. LUUS, R. și JAAKOLA, T.H., AIChEJ, **8**, 1973, p. 760

Intrat în redacție: 29 I 1996

MARIUS PECULEA
CORNELIA CROITORU
FLOAREA POP

Distilarea izotopică a deuteriului dintr-un amestec binar

C.Z.: 546.212.02

There are presented mathematical models of the isotopical process for a bicomponent mixture, represented specific for the heavy component separation. The models are applied on single and double staged distillation plants, in view of their designing and simulation. The examples refer to the cryogenical distillation of hydrogen for a single staged plant and the isotopical distillation of water under vacuum for a double staged plant. The models are presented as charts and diagrams.

Industrializarea proceselor se separare a apei grele a fost impulsionată inițial din considerente militare, apoi datorită utilizării ei în reactorii nucleari pentru producerea de energie termică și electrică.

Un procedeu devenit clasic pentru separarea apei grele și mai recent a tritiului este distilarea izotopică, care se bazează pe multiplicarea echilibrului lichid-vapori, realizat pe talere sau umpluturi, în coloane cu circulația fluidelor în contracurent.

Abundența R, la echilibru, a izotopului greu în cele două faze, este dată de raportul:

$$\alpha = \frac{R_x}{R_y} = \frac{x}{y} \cdot \frac{(1-y)}{(1-x)} \qquad (1)$$

în care x și y reprezintă concentrația izotopică în fazele lichidă și gazoasă, definită de numărul atomilor (N) componentului greu (deuteriu) și a componentului ușor(hidrogen), respectiv a numărului de moli (n), legați prin relația:

$$n = \frac{N}{N_A}$$, unde N_A este constanta lui Avogadro

$$y = \frac{N_D}{N_H + N_D} = \frac{n_D}{n_H + n_D}$$

$$x = \frac{N_D}{N_H + N_D} = \frac{n_D}{n_H + n_D} \qquad (2)$$

S-a ales raportul abundențelor lichid/gaz pentru ca α, care reprezintă și factorul de separare a distilării, să aibă o valoare mai mare ca unu. Deoarece $\alpha > 1$, în diagrama de concentrații, curba de echilibru, definită de (1), se va găsi sub diagonală, cum rezultă din figura 1, și este utilizată sub forma:

$$y = x / [(1 - \alpha)x + \alpha] = x / [(1-x)\alpha + x] \qquad (3)$$

Acad. MARIUS PECULEA, Academia Română, București; ing. CORNELIA CROITORU și ing. FLOAREA POP, Institutul de Criogenie și Separări Izotopice, Rm. Vâlcea

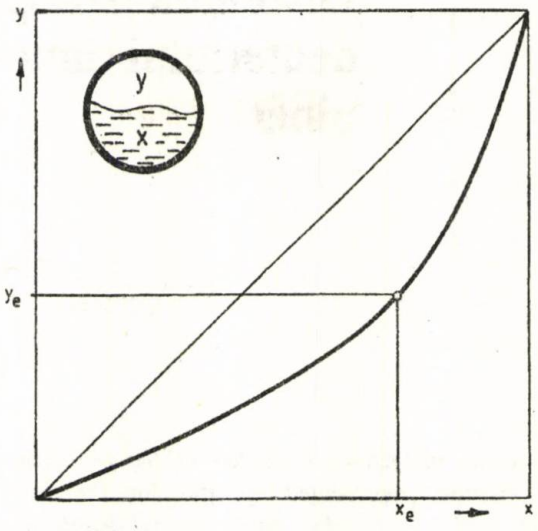


Fig. 1. Prezentarea curbei de echilibru în diagrama de concentrații *x-y*

În condiții de idealitate, prin aplicarea legilor lui Dalton și Raoult, factorul de separare pentru procesul de distilare poate lua forma:

$$\alpha = \frac{P_H^S}{P_D^S} \tag{4}$$

reprezentând raportul presiunilor de saturație ale vaporilor, respectiv a volatilităților celor doi componenți în stare pură, pentru aceeași temperatură. În baza definițiilor (1)-(4) rezultă că prin procesul de distilare izotopică se va trata separarea unui amestec binar.

Speciile moleculare ale izotopilor hidrogenului sunt H_2, HD, D_2, HT, DT, T_2, oxizii lor fiind tot atâtea specii izotopice ale apei. Transferul izotopic între două faze sau între componentele aceleeași faze are loc ca urmare a transformărilor fizice și/sau chimice, echilibru lichid-vapori, respectiv și/sau reacție chimică. Compoziția izotopică a fazelor sau componentelor aceleiași faze este dependentă de constantele de echilibru ale transformărilor fizico-chimice. În continuare, pentru exemplificare, prezenta lucrare va urmări separarea amestecului H/D, metoda având un caracter general, diferențierea fiind dată doar de valoarea factorului de separare, specific pentru fiecare amestec bicomponent.

Distilarea izotopică a apei și a hidrogenului, din punctul de vedere al factorului de separare, trebuie tratată diferit.

Amestecul izotopic al apei are comportare ideală și prezintă o redistribuire spontană între cele trei specii moleculare.

$$H_2O + D_2O \rightleftharpoons 2HDO \tag{5}$$

pe când amestecul izotopic al hidrogenului prezintă o importantă abatere de la idealitate și o redistribuire izotopică.

$$H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD \tag{6}$$

foarte lentă, activată doar de prezența unui catalizator.

De aceea factorul de separare pentru izotopii apei este bine descris de relația:

$$\alpha_{H_2O} = \frac{P_{H_2O}^S}{P_{HDO}^S} = \left[\frac{P_{H_2O}^S}{P_{D_2O}^S} 1 \right]^{1/2} \tag{7}$$

iar pentru izotopii hidrogenului, trebuie introdusă corecția prin coeficientul de activitate:

$$\alpha_{H_2} = \frac{\Upsilon_{H_2} \cdot P^S_{H_2}}{\Upsilon_{HD} \cdot P^S_{HD}} \tag{8}$$

Proprietățile fizice, constantele de echilibru și valorile factorilor de separare, în funcție de stările termodinamice ale izotopilor hidrogenului, pot fi găsite în literatura de specialitate [1-5]; ilustrativ în figurile 2 și 3 sunt reprezentați factorii de separare (7) și (8) în funcție de temperatură, iar coeficienții de activitate din relația (8), în funcție de concentrație.

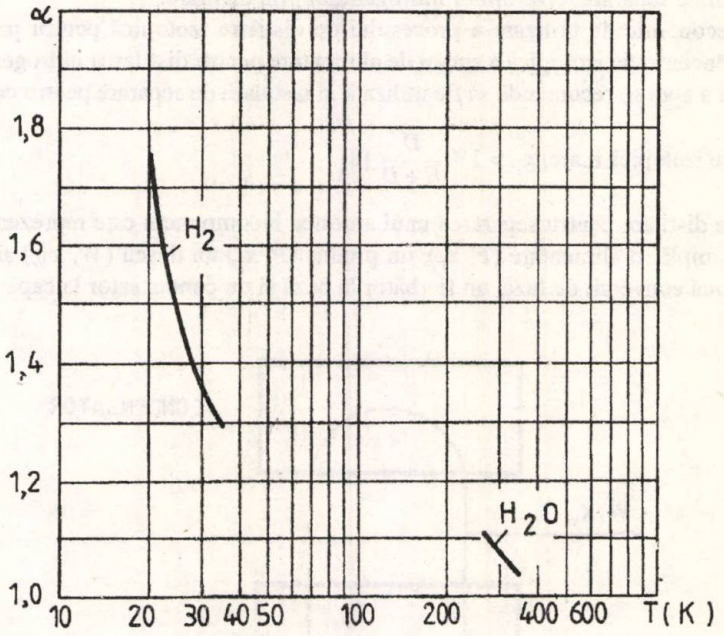


Fig. 2. Variația factorilor de separare cu temperatura pentru distilarea izotopică a apei și a hidrogenului

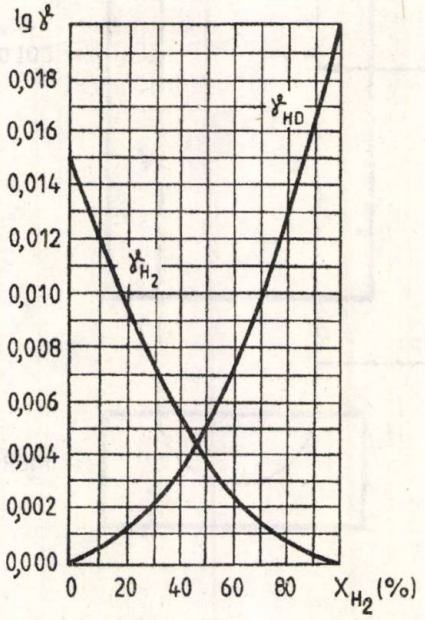


Fig. 3. Variația coeficienților de activitate cu concentrația pentru H_2-HD, p=101,3 kPa

Ecuația fundamentală pentru separarea izotopică a fost descrisă analitic de Cohen [6], reluată apoi și adaptată specificului coloanelor de distilare izotopică de către Hubert [7].

În ambele cazuri valabilitatea ecuației este restrânsă la domeniul pentru care α are valori apropiate de unitate și când relația factorului de separare poate fi liniarizată sub forma:

$$y = \frac{x}{\alpha} \tag{9}$$

Pentru dimensionarea tehnologică a coloanelor de distilare izotopică a apei și a hidrogenului lichid, fără restricțiile enunțate mai sus, se prezintă în continuare modele matematice, utile atât proiectării, cât și simulării procesului de separare a izotopilor hidrogenului prin distilare.

Domeniul economic de utilizare a procesului de distilare izotopică pentru producerea apei grele este nelimitat de concentrația izotopică a sursei de alimentare pentru distilarea hidrogenului lichid, pe când distilarea izotopică a apei se recomandă să fie utilizată în instalații de separare pentru care sursa de alimentare are concentrație izotopică mare, $x_F > 1\% \frac{D}{H+D}$ [8].

Instalația de distilare pentru separarea unui amestec bicomponent este reprezentată în figura 4, sub forma ei cea mai simplă: o alimentare (F, x_F), un produs (P, x_p) un deșeu (W, x_W) și o circulație internă realizată de cele două conversii de fază, un fierbător la bază și un condensator la capătul superior.

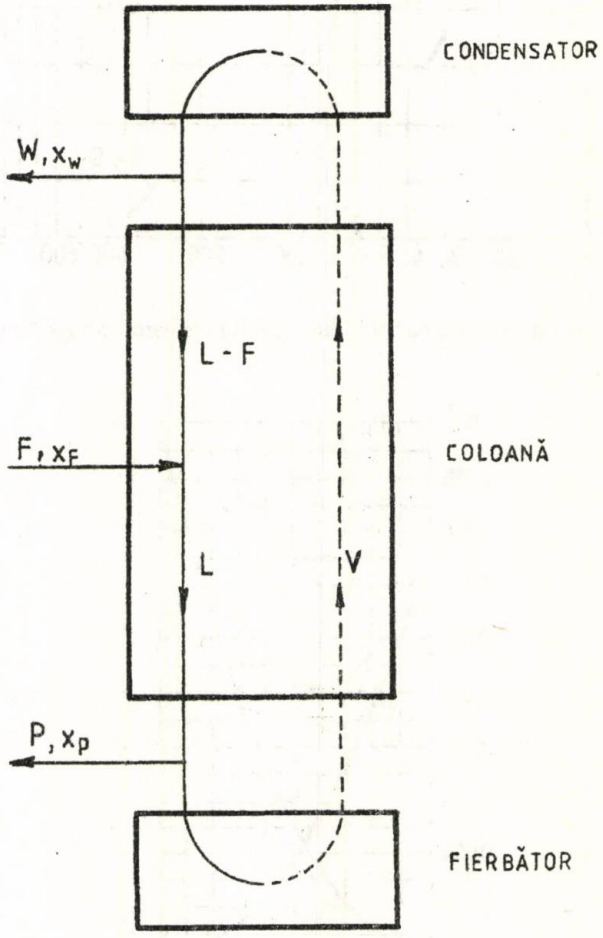


Fig. 4. Reprezentarea schematică a unei instalații de distilare

Descrierea matematică a proceselor de distilare a urmărit determinarea profilelor de concentrație în lungul coloanelor, în funcție de circulația internă, respectiv a parametrilor de operare. Odată cu aceasta, relațiile obținute permit utilizarea lor la proiectarea instalațiilor de distilare când, față de principalele cerințe inițiale ca: producție, concentrație produs, calitate alimentare și grad de extracție dorit, se pot determina dimensiunile coloanei, respectiv numărul de talere teoretice și circulația interioară, respectiv debitele de lichid și gaz între care are loc schimbul de substanță.

Modelele matematice, prezentate în continuare, au la bază metoda din taler în taler, ușor programabilă pe orice calculator, fără domenii restrictive, bazată pe iterația dintre operare și echilibru, sau exprimat altfel, iterația dintre dreapta de operare și curba de echilibru. Se vor trata instalații cu o coloană de distilare și bietajate, atât din punct de vedere al proiectării, cât și al simulării unei instalații existente.

Condiția termică privind alimentarea coloanei de distilare este descrisă de raportul:

$$q = \frac{Q_a}{r} \tag{10}$$

unde Q_a este căldura de conversie în vapori saturați a 1 mol de alimentare și r căldură molară de vaporizare.

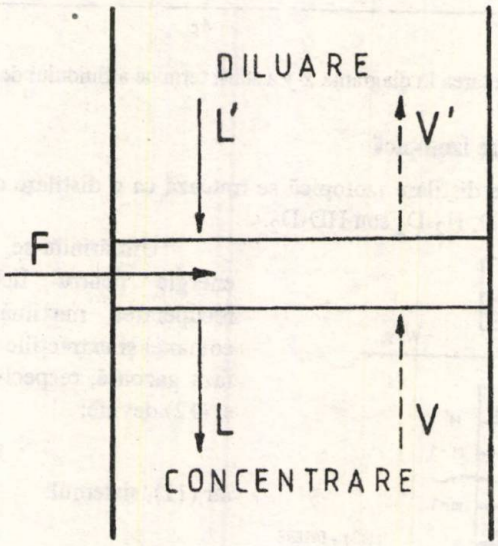


Fig. 5. Circulația în coloană în zona de alimentare

În zona de alimentare, circulația în coloană va fi descrisă de următoarele debite, în conformitate cu figura 5:

$$L = L' + q \cdot F \tag{11}$$
$$V' = V + (1 - q)F$$

unde q poate avea următoarele valori, corespunzătoare stării fluxului de alimentare.

$q > 1$ - lichid subrăcit;
$q = 1$ - lichid saturat;
$1 > q > 0$ - lichid parțial vaporizat;
$q = 0$ - vapori saturați;
$q < 1$ - vapori supraîncălziți.

Ecuația liniei q este:

$$y = \frac{q}{q-1}x - \frac{x_F}{q-1} \tag{12}$$

și este dreapta pe care se intersectează cele două drepte de operație din zonele de concentrare și diluare [9]. Reprezentarea dreptei q în diagrama de concentrații x-y poate fi urmărită în figura 6. În cazul extracțiilor din coloană, care se gasesc în echilibru termic și deci fluidele sunt în stare de saturație, fluidul extras poate fi sau lichid, când q=1, sau vapori saturați, când q=0.

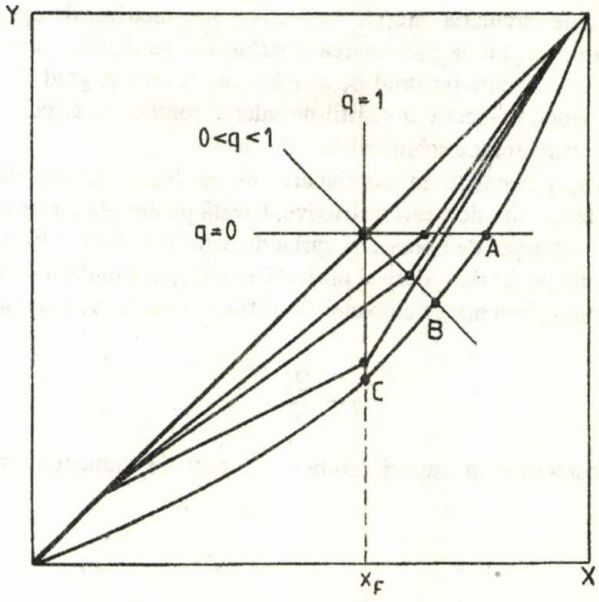


Fig. 6. Reprezentarea în diagrama *x-y* a stării termice a fluidului de alimentare

Instalație monoetajată de distilare izotopică

Instalația monoetajată de distilare izotopică se tratează ca o distilare criogenică, pentru separarea amestecului bicomponent H_2-HD, H_2-D_2 sau HD-D_2.

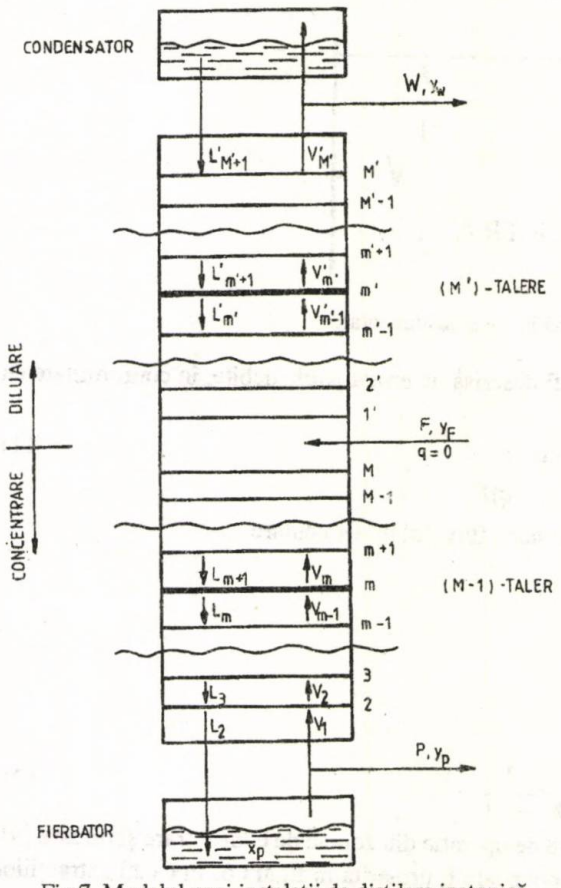


Fig.7. Modelul unei instalații de distilare izotopică monoetajată. Concentrațiile izotopice se asociază debitelor, respectiv y cu V și x cu L

Urmărindu-se un consum minim de energie pentru lichefierea hidrogenului și recuperarea maximă a căldurii, alimentarea coloanei și extracțiile de produs și deșeu se fac pe faza gazoasă, respectiv vapori saturați, când q=0 și (12) devine:

$$y = F \tag{13}$$

iar (11), sistemul:

$$L = L'$$

$$V' = V+F \tag{14}$$

Modelul instalației de distilare pentru descrierea procesului de separare este prezentat în figura 7.

Bilanțul de masă și izotopic al zonei de concentrare este:

$$L = V + P \tag{15}$$

$$L_{m+1} \cdot X_{m+1} - P \cdot y_p = V_m \cdot y_m \tag{16}$$

Pentru L = constant și V = constant în lungul zonei de concentrare, din bilanțul izotopic rezultă ecuația generală:

$$y = L \cdot x/V - P \cdot y_p/V \tag{17}$$

care împreună cu (15) și notația refluxului cu

$$R = P/V;\ 0 < R < 1 \tag{18}$$

dau forma finală a ecuației dreptei de operare din secția de concentrare:

$$y=(1+R)x-R.y_p \tag{19}$$

Dacă la ecuația (19) se adaugă (3) și se obține sistemul de iterare, care permite determinarea numărului de talere teoretice (M-1) din secția de concentrare între limite y_p —> y_F. Asemănător pentru secția de diluare, unde din ecuațiile de bilanț

$$L' + W = V' \tag{20}$$

$$L'_{m+1} \cdot x_{m'+1} + W \cdot y_W = V'_{m'} \cdot y_{m'} \tag{21}$$

și cu refluxul

$$R' = \frac{W}{V'}\ ;\ 0 < R' < 1 \tag{22}$$

se obține ecuația dreptei de operare din secția de diluare

$$y = (1-R')x + R'y_w \tag{23}$$

Sistemul (23) cu (3) se iterează în domeniul y_F—> y_w și se obține numărul de talere teoretice (M') pentru secția de diluare.

Pe ansamblul instalației bilanțul de masă este:

$$F = P + W \tag{24}$$

$$F \cdot y_F = P \cdot y_P + W \cdot y_w \tag{25}$$

din care se explicitează mărimea care caracterizează eficiența extracției de izotop, numită pe scurt extracție:

$$\eta = P \cdot y_p / F \cdot y_F = 1 - W \cdot y_W / F \cdot y_F \tag{26}$$

Gradul de extracție este legat fie de o cerință tehnologică, fie de o condiție de optimizare. Specific instalațiilor de separare izotopică este valoarea foarte mică a lui P față de F și deci pentru calculul orientativ, se poate admite că $F \approx W$ și din (26) să se determine concentrația deșeului. De notat: orice simplificare trebuie în final verificată printr-un calcul riguros.

Pentru descrierea completă a procesului de separare prin distilare este necesară caracterizarea celor două refluxuri, care vor fixa cele două puncte extreme din diagrama de concentrații, proprii lui y_p și y_w.

Diagrama din figura 8 indică comportarea fierbătorului și poziția dreptei de operare în secția de concentrare. Cele două segmente de pe ordonate definite de intersecția cu dreapta de operare sunt:

$$x = 0; \qquad y = -R \cdot y_p < 0$$

$$x = 1 \qquad y = 1 + (1-y_p)R > 1$$

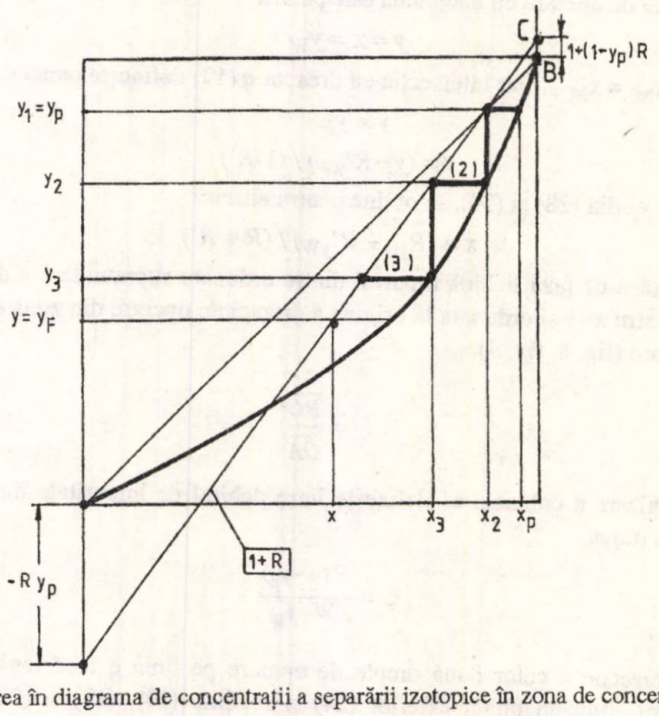


Fig. 8. Reprezentarea în diagrama de concentrații a separării izotopice în zona de concentrare și fierbător

Intersecția dreptei de operare cu diagonala se obține din ecuația (19) și

$$y = x, \text{ respectiv } y = x = y_p \tag{27}$$

De observat că y_p și x_p sunt izotopic în echilibru și deci verifică ecuația (3). Intersecția dreptei de operare cu dreapta q (13), definește punctul

$$y = y_F$$

$$x = R \cdot y_p / (1+R) + y_F / (1 + R) \tag{28}$$

În diagrama din figura 9 se poate urmări comportarea condensatorului și poziția dreptei de operare în secția de diluare. Segmentele de pe ordonate sunt:

$$x = 0; \qquad y = R' y_W > 0$$

$$x = 1; \qquad y = 1-(1-y_M)R'; \; 0<y<1$$

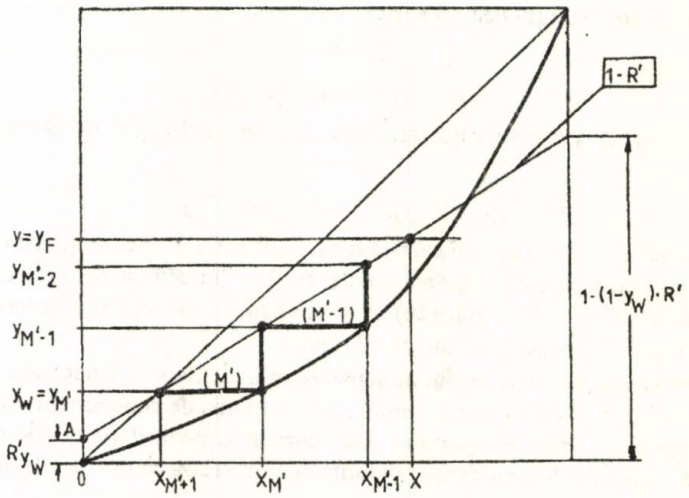


Fig. 9. Reprezentarea în diagrama de concentrații a separării în zona de diluare și în condensator

Intersecția dreptei de operare cu diagonala este pentru

$$y = x = y_W \tag{29}$$

respectiv $y_W = y_{M'} = x_{M'+1}$, iar intersecția cu dreapta q (13) definește punctul

$$y = y_F \tag{30}$$

$$x = (y_F - R'_{yW}) / (1-R')$$

Dacă se elimină y_F din (28) și (30), se obține pentru abscisă

$$x = (R_{yp} + R'_{yW}) / (R + R') \tag{31}$$

În cazul alimentării ca fază lichidă raportul dintre ordonata supraunitară a dreptei de operare din zona de concentrare pentru x=1 și ordonata la origine a dreptei de operare din zona de epuizare reprezintă chiar raportul de epuizare (fig. 8, fig. 9).

$$\xi = \frac{\overline{BC}}{\overline{OA}} \tag{32}$$

Raportul de epuizare a coloanei se definește între debitul de impuritate din produs și debitul de component valoros din deșeu.

$$\xi = \frac{P(1-y_p)}{W \cdot y_W} \tag{33}$$

Punctul de intersecție a celor două drepte de operare pe linia q face legătura între pantele lor, respectiv R și R', care, dintr-un bilanț exterior (24) și relațiile (14), (18) și (22), permit următoarele legături:

$$F/P = (R + R') / (1 - R')R$$
$$F/W = (R + R') / (1 + R) R' \quad (34)$$
$$W/P = (1 + R)R' / (1 - R')R$$

Deaorece punctul de intersecție a dreptelor de operare pe linia q se poate transla în lungul ei, poziția limită a lui, situată pe curba de echilibru, permite determinarea pantelor pentru refluxul minim, deci pentru coloane ideale infinit lungi. Valoarea pantelor de reflux minim sunt date de la care se pleacă la determinarea circulației în coloanele de distilare. În conformitate cu diagrama din figura 10, valoarea pantelor, respectiv a raporturilor de reflux, sunt:

$$R_m = \frac{\alpha y_F - y_F[1 + y_F(\alpha - 1)]}{y_p[1 + y_F(\alpha - 1)] - \alpha y_F} > R \quad (34)$$

$$R'_m = \frac{\alpha y_F - y_F[1 + y_F(\alpha - 1)]}{\alpha y_F - y_W[1 + y_F(\alpha - 1)]} > R' \quad (35)$$

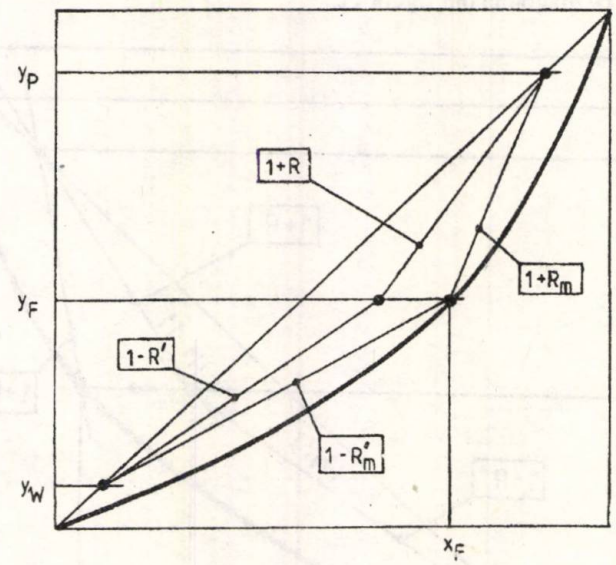


Fig. 10. Reprezentarea în diagrama de concentrații a pantelor dreptelor de operare pentru refluxul minim și refluxul de operare

Asemănător relației (31) pentru pantele minime se obține:

$$(R_{myp} + R'_{myW}) / (R_m + R'_m) = x_F \quad (37)$$

Pentru proiectarea unei instalații de distilare izotopică se obișnuiește să se impună valoarea separării pe care trebuie să o realizeze instalația, separare descrisă de următoarele rapoarte, unul pe zona de concentrare:

$$S_p = y_p / y_F \quad (38)$$

și unul pe zona de diluare:

$$S_W = y_F / y_W \quad (39)$$

separarea totală a coloanei fiind produsul celor două rapoarte:

$$S_p \cdot S_W = y_p / y_W \quad (40)$$

Cu aceste notații, valoare extracției (26) se poate exprima în funcție de valorile separărilor:

$$\eta = S_p(S_w - 1) / S_p \cdot S_w - 1 \quad (41)$$

Modelarea matematică a procesului de distilare izotopică permite, ca aplicare directă a ei, descrierea modelelor pentru proiectarea instalațiilor de distilare și pentru simularea funcționării unei instalații date. În continuare, ca exemplu, se prezintă cele două modele matematice privind distilarea unui amestec izotopic bicomponent pentru o instalație monoetajată.

Proiectarea urmărește determinarea circulației, a dimensiunilor instalației și a consumurilor de materiale și de energie pentru obținerea unui produs de o anumită calitate, când se utilizează o materie primă dată și se apelează la un anumit proces fizico-chimic. Se prezintă ca exemplu separarea deuteriului prin distilarea criogenică a hidrogenului, datele inițiale de proiectare fiind:

P - producție: y_p - concentrația produsului; y_F - concentrația materiei prime; q - starea materiei prime la alimentare; α - parametrii procesului de distilare.

Instalația de distilare poate fi optimizată în funcție de gradul de extracție η și de circulația din coloană, parametrii caracterizați de raportul dintre cifrele de reflux minim și de operare.

$$Rm / R = \text{constant} \tag{42}$$

În desfășurarea calculului acestor doi parametri li se pot da diferite valori, urmărind minimul sau maximul mărimii care interesează. În general, mărimea față de care se face orice optimizare este prețul de cost al produsului.

Mersul calculelor de proiectare poate fi urmărit în tabelul 1.

Simularea urmărește determinarea parametrilor de operare ai unei instalații de distilare date, în vederea obținerii unui produs de calitate cerută y_p, dintr-o materie primă existentă y_F. Evoluția calculului de simulare poate fi urmărită pe diagrama din figura 11.

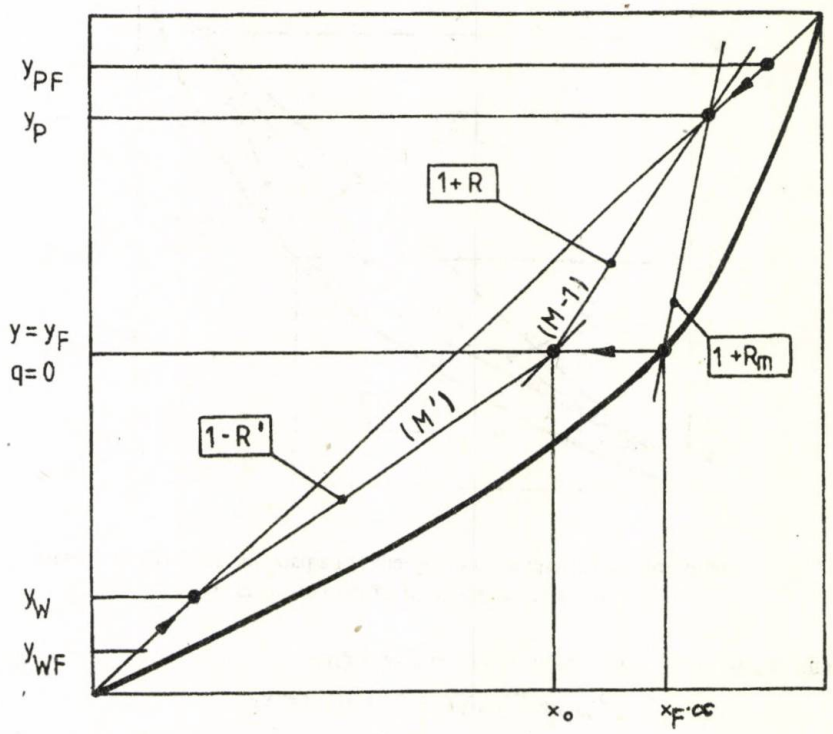


Fig. 11. Evoluția calculului la simulare reprezentată în diagrama de concentrații pentru o instalație de distilare monoetajată

Față de datele inițiale, privind condițiile de operare α, y_F și q, din datele constructive ale coloanei și diagrama de eficiență a elementelor de contact în funcție de încărcare, rezultă numărul de talere teoretice pentru secția de concentrare (M-1) și pentru secția de diluare (M'), corespunzătoare unei încărcări de vapori V. Cu relația lui Fenske se determină valorile limită pentru concentrațiile de capăt y_{PF} și Y_{PW}, după care se determină R_m. De aici determinarea lui R și R' se face prin iterații succesive, după care se pot calcula în totalitate mărimile procesului, respectiv condițiile de operare a instalației. Mersul calculelor este redat în tabelul 2, iar în figura 12 este prezentată schema logică de simulare.

Tabelul 1

MERSUL CALCULULUI PENTRU PROIECTAREA UNEI INSTALAȚII DE DISTILARE MONOETAJATĂ

Proiectare			
Date inițiale		P, y_p, y_F, q, α	
Mărimea căutată	Relația	Numărul relației din text	Observații
η	Servește ca parametru de optimizare asupra costului materiei prime, volumului instalației		Se alege <1 0,5-0,8 orientativ
S_p	$S_p = \frac{y_p}{y_F}$	38	
S_w	$S_w = (S_p - \eta) / S_p(1-\eta)$	41	
y_w	$y_w = y_F / S_w$	39	
F W	$F = P + W$ $F_{yF} = P_{yp} + W_{yw}$	24 25	
Verificare	$\eta = P_{yp} / W_{yw}$	26	
R_m	$R_m = \frac{\alpha y_F - y_F[1 + y_F(\alpha - 1)]}{y_p[1 + y_F(\alpha - 1)] - \alpha y_F}$	35	
R	$R = \frac{R_m}{const}$ Parametru pentru optimizarea energetică	42	Const.>1 1,3-1,8 orientativ
R'	$R' = R(F-P) / (P + RF)$	34	
$(M-1)$	$V_m \cdot y_m = L_{m+1} \cdot x_{m+1} - P_{yp}$ $y = (1 + R)x - R_{yp}$ $y = x / [(1 - \alpha)x - \alpha]$	16 19 3	Prin iterație (19) + (3) de (M–1) ori
M'	$V'_{m'} \cdot y_{m'} = L'_{m'} \cdot x_{m'+1} + W \cdot y_W$ $y = (1 - R')x + R'_{yW}$ $y = x / [(1 - \alpha)x + \alpha]$	21 23 3	Prin iterație (23) + (3) de (M') ori
V	$V = P / R$	18	
V'	$V' = W / R'$	22	
Verificare	$F = V' - V$	14	
L	$L = L' = V + P$	15	

Tabelul 2

MERSUL CALCULELOR PENTRU SIMULAREA UNEI INSTALAȚII DE DISTILARE MONOETAJATĂ

Simulare			
	Date inițiale a, y_F, q, V, $(M-1)$, (M')		
Mărimea căutată	Relația	Numărul relației din text	Observații
y_p	Mărimea cerută de utilizator, sau aleasă		
y_{pF}	$(M-1) = \dfrac{ln\dfrac{y_{PF}}{y_F}\cdot\dfrac{1-y_F}{1-y_{PF}}}{ln\alpha}$	Fenske	
y_{WF}	$(M') = \dfrac{ln\dfrac{y_F}{y_{WF}}\cdot\dfrac{1-y_{WF}}{1-y_F}}{ln\alpha}$	Fenske	
Verificare	$y_p < y_{pF}$		
$x_F\alpha$	$\alpha = \dfrac{x_{F\alpha}}{y_F}\cdot\dfrac{1-y_F}{1-x_{F\alpha}}$	1	
R_m	$y_F = (1+R_m)\,x_F - R_m \cdot y_p$	19	
R	Se alege Const. > 1 R = R_m Const. Se iterează de $(M\text{-}1)$ ori $y = (1+R)x - R_{yp}$ $y = x\,[(1-\alpha)x + \alpha]$ Dacă $y = y_F \rightarrow R$ Dacă $y \neq y_F$	42 19 3 se alege o altă val.pt. Const.	
P	$R = P/V$	18	
x_0	$y_F = (1+R)x_0 - R_{yp}$	19	
R' $R'; y_w$	Se alege $y_W > y_{WF}$ $y_F = (1-R')x_0 + R'_{yW}$ Se iterează de (M') ori $y = (1-R')x + R'_{yW}$ $y = x/[\,(1-\alpha)x + \alpha]$ Dacă $y = y_F$ Dacă $y \neq y_F$	23 23 3 se alege un alt y_w	pentru calcul R' se confirmă
F	$F = P + W$ $F.y_F = Py_p + Wy_W$	24 25	
V'	$V' = V + F$	14	
L	$L = L' = P + V$	15	
η	$\eta = P_{yp}/F_{yF}$	16	

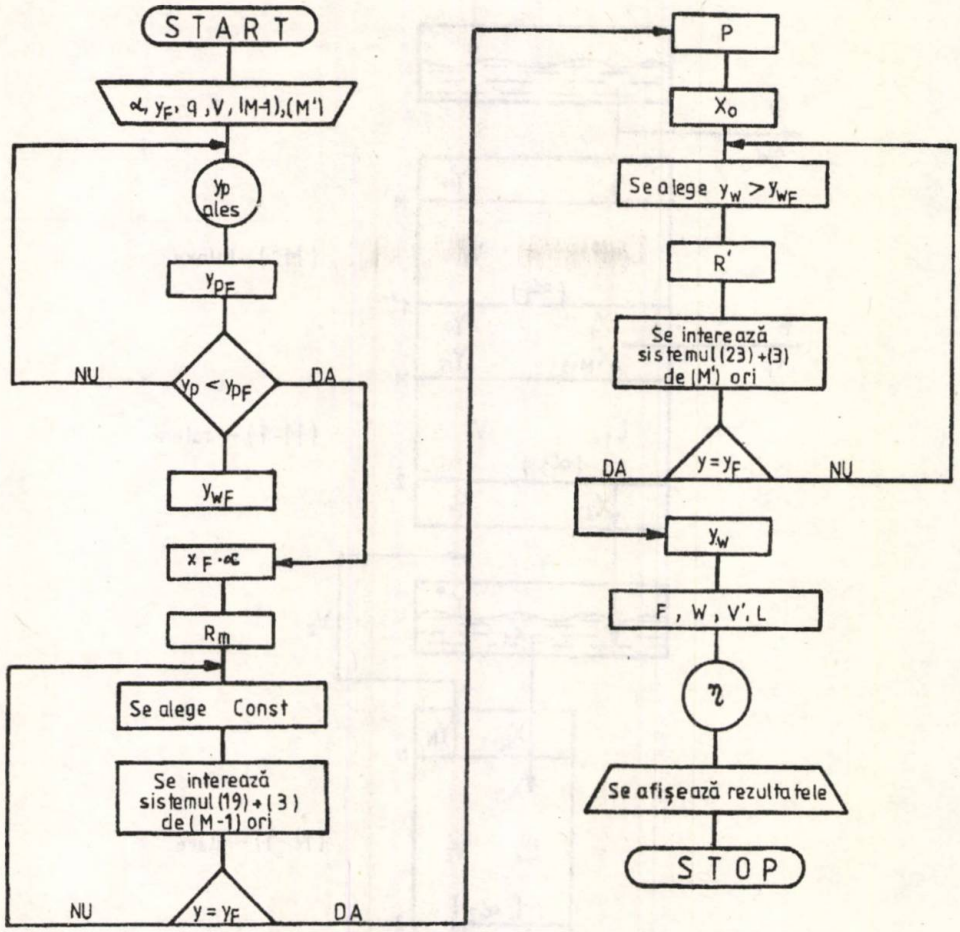


Fig. 12. Schema logică pentru simularea unei instalații de distilare monoetajată

Instalație bietajată de distilare izotopică

Instalația bietajată de distilare izotopică se exemplifică pentru separarea amestecului bicomponent H_2O - HDO sau HDO - D_2O, la temperaturi în jurul a 60°C, deci o distilare a apei sub vid.

Din considerente tehnologice, alimentarea coloanei și extracția se fac în fază lichidă, când q=1 și relația (12) devine:

$$x = x_F \tag{43}$$

iar (10), sistemul,

$$L = L' + F$$
$$V = V' \tag{44}$$

Modelul instalației de distilare bietajată pentru descrierea procesului de separare este prezentat în figura 13.

De notat este cuplarea dintre etaje, care caută să obțină efectul maxim al cascadării și definirea celor trei cifre de reflux.

$$R_1 = P / V_1 \tag{45}$$
$$R'_1 = W / V_1 \tag{46}$$
$$R_2 = P / V_2 \tag{47}$$

cu legătura

$$R_1 / R_2 = V_2 / V_1 \tag{48}$$

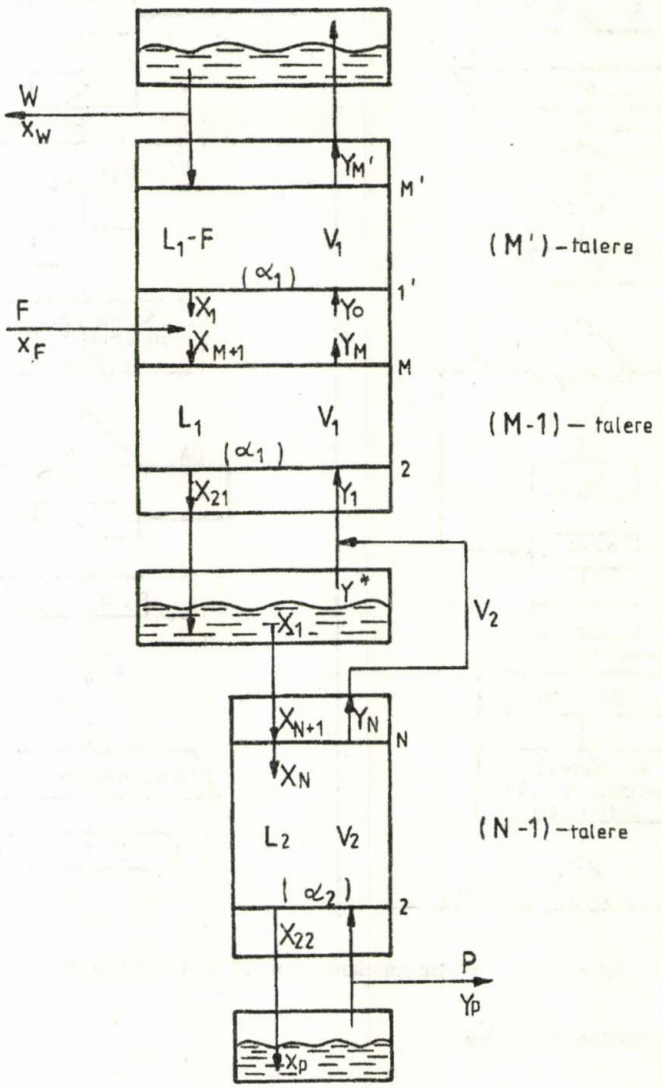


Fig. 13. Modelul unei instalații de distilare izotopică bietajată

Modelul matematic pentru instalația bietajată urmează cazul celei monoetajate, la care se adaugă condiția de cuplare între etaje și bilanțul pentru talerul de alimentare. Urmărind notațiile din figura 13 se definește separarea etajului unu:

$$S_1 = x_1 / x_F \tag{49}$$

și a etajului doi:

$$S_2 = x_{22} / x_{N+1} \tag{50}$$

care, pentru $x_{22} = y_p$ și $x_{N+1} = x_1$, dau separare totală:

$$S = S_1 \cdot S_2 = \frac{y_p}{x_F} \tag{51}$$

Cele trei drepte de operare, pentru zona de diluare și concentrare a etajului unu și zona de concentrare a etajului doi sunt de forma:

$$y = (1-R'_1)x + R'_1 x_W \tag{52}$$

$$y = (1 + R_1)x - R_1 y_p \tag{53}$$

$$y = (1 + R_2)x - R_2 y_p \tag{54}$$

și scrise pentru talerul de alimentare și vârful coloanei doi dau sistemul:

$$y_0 = (1 - R'_1)x_F + R'_1 x_w$$
$$y_M = (1 + R_1)x_F - R_1 y_p \qquad (55)$$
$$y_0 = y_M$$
$$y_N = (1 + R_2)x_{N+1} - R_2 y_p$$

În punctul de cuplare între coloane este valabil sistemul:

$$x_{N+1} = x_1$$
$$\alpha = x_1 / y^* \cdot (1 - y^*) / (1 - x_1) \qquad (56)$$
$$y_1 = y^* + R_1 (y_N - y^*) / R_2$$

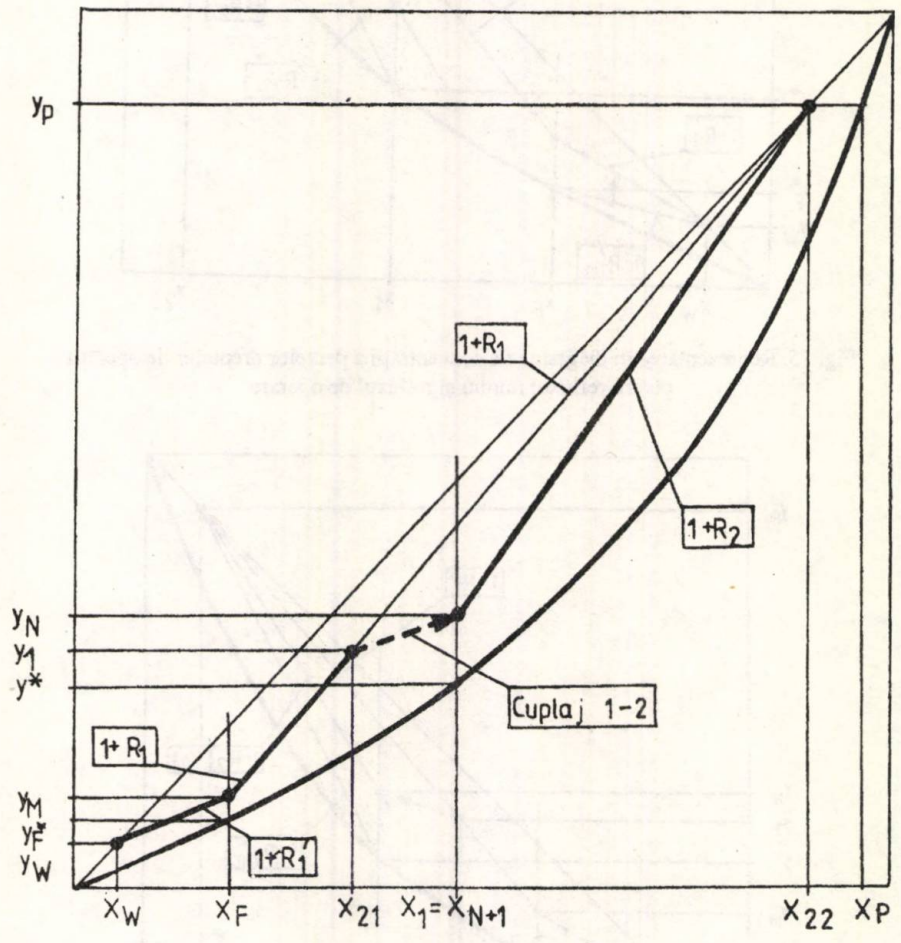


Fig. 14. Reprezentarea în diagrama de concentrații a procesului de distilare într-o instalație bietajată

Reprezentarea procesului în diagrama de concentrații, în conformitate cu modelul matematic, poate fi urmărită în figura 14.

Proiectarea instalației bietajate are aceleași date inițiale ca și în cazul instalației monoetajate, respectiv: P, y_p, x_F, q, α și η, urmărindu-se dimensionarea circulației și a mărimilor geometrice ale coloanelor. Față de instalația monoetajată aici trebuie admis un parametru de cuplare, care va fi și un parametru de optimizare și care este concentrația x_1, a lichidului saturat din fierbătorul coloanei unu. Pentru orientare se admite $S_1 = S_2$ și ca atare,

$$x_1 = (y_p x_F)^{1/2} \qquad (57)$$

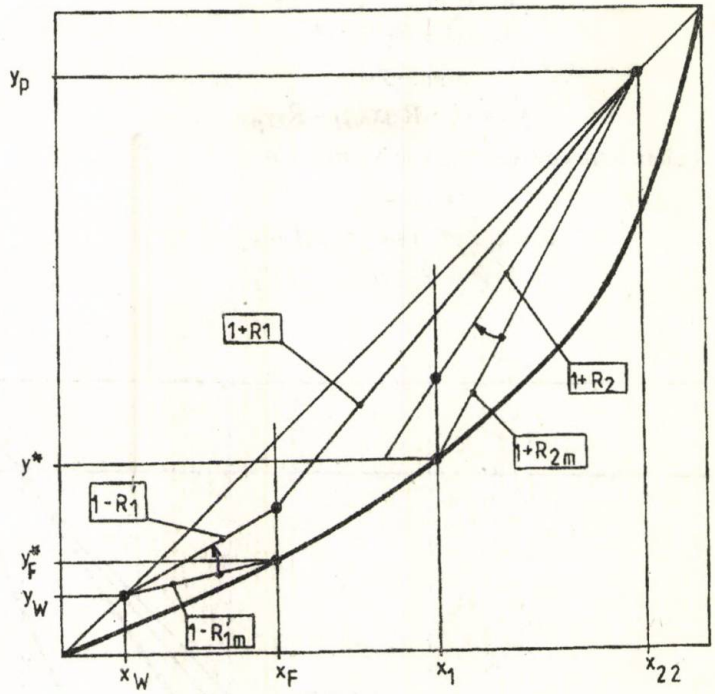


Fig. 15. Reprezentarea în diagrama de concentrații a pantelor dreptelor de operații pentru refluxul minim și refluxul de operare

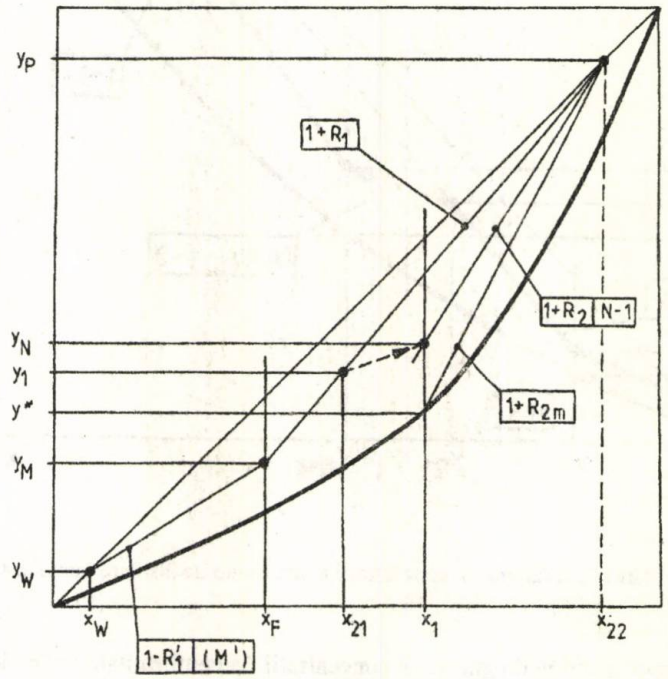


Fig. 16. Evoluția calculului la simulare reprezentată în diagrama de concentrații pentru o instalație de distilare bietajată

Pentru determinarea pantelor dreptelor de operare se calculează întâi refluxurile minime R_{2m} și R'_{1m} din care rezultă R_2, R'_1, după (42) și ulterior R_1. În diagrama de concentrații din figura 15 este ilustrat modul cum se obțin cele trei refluxuri. Modelul de proiectare este dat în tabelul 3, cu rezultat final: numerele de talere teoretice în coloana unu (M-1) pentru zona de concentrare și (M') pentru de diluare și (N-1) talere teoretice pentru coloana doi.

Tabelul 3

MERSUL CALCULULUI PENTRU PROIECTAREA UNEI INSTALAȚII DE DISTILARE BIETAJATĂ

Proiectare			
Date inițiale $P, y_p, x_F, q, \eta, \alpha_1, \alpha_2$			
Mărimea căutată	Relația	Numărul relației din text	Observații
x_1	$x_1 = (y_p \cdot x_p)^{1/2}$	57	
S_1	$S_1 = x_1 / x_F$	49	
S_2	$S_2 = x_{22} / x_{N+1}$	50	$x_{22} = x_p$ $x_{N+1} = x_1$
S	$S = S_1 \cdot S_2 = \frac{y_p}{x_F}$	51	
y^*	$\sqrt{\alpha_1 \cdot \alpha_2} = \frac{x_1}{y^*} \cdot \frac{1-y^*}{1-x_1}$	56	
R_{2m}	$y^* = (1 + R_{2m})x_1 - R_{2m}y_p$	54	
R_2	$R_2 = \frac{R_{2m}}{Const}$	42	Se alege Const.=1,3-1,8
V_2	$R_2 = P / V_2$	47	
F W	$F = P + W$ $F \cdot x_F = P \cdot y_p + W \cdot x_W$ $\eta = P \cdot y_p / F \cdot x$	24 25	
y^*_F	$\alpha_1 = \frac{x_F}{y^*_F} \cdot \frac{1-Y^*_F}{1-x^*_F}$	1	
R'_{1m}	$y^*_F = (1 - R'_{1m})x_F + R'_{1m}x_W$	52	
R'_1	$R'_1 = \frac{R'_{1m}}{Const}$	42	Se alege Const.=1,3+1,8
V_1	$R'_1 = W / V_1$	46	
R_1	$R_1 = P / V_1$	45	
y_N	$y_N = (1 + R_2)x_{N+1} - R_2y_p$	55	
y_1	$y_1 = y^* + \frac{R_1}{R_2}(y_N - y^*)$	56	
x_{21}	$y_1 = (1 + R_1)x_{21} - R_1y_p$	53	

Verificare	$\frac{x_1}{x_{21}} < \alpha_1$		
L_1	$L_1 = V_1 + P$		
L_2	$L_2 = V_2 + P$		
$(M-1)$	$V_m y_m = L_{m+1} \cdot x_{m+1} - P \cdot y_p$ $y = (1 + R_1)x - R_1 y_p$ $y = x/[(1-\alpha_1)x + \alpha_1]$	16 53 3	Prin iterația (53)+(3) de (M-1) ori
(M')	$V'_{m'} y_{m'} = L'_{m'+1} \cdot x_{m+1} - W \cdot x_W$ $y = (1 + R'_1)x - R'_1 x_W$ $y = x/[(1-\alpha_1)x + \alpha_1]$	21 52 3	Prin iterația (52)-(3) de (m') ori
$(N-1)$	$V_n y_n = L_{n+1} \cdot x_{n+1} - P \cdot y_p$ $y = (1 + R_2)x - R_2 y_p$ $y = x/[(1-\alpha_2)x + \alpha_2]$	16 54 3	Prin iterația (54)+(3) de (N-1) ori

Tabelul 4

MERSUL CALCULULUI PENTRU SIMULAREA UNEI INSTALAȚII DE DISTILARE BIETAJATĂ

Simulare			
Date inițiale - x_F, q, y_p, α_1, α_2, V_1, V_2, (M-1), (M'), (N-1)			
Mărimea căutată	Relația	Numărul relației din text	Observații
y_{PF}	$(M+N-2) = \frac{ln\frac{y_{PF}}{x_F} \cdot \frac{1-x}{1-y_p}}{ln\sqrt{\alpha_1 \cdot \alpha_2}}$	Fenske	
x_{WF}	$(M') = \frac{ln\frac{x_F}{x_{WF}} \cdot \frac{1-x_{WF}}{1-x_F}}{ln\alpha_1}$	Fenske	
Verificare	$y_P < y_{PF}$		
x_1	$x_1 = (x_F \cdot y_P)^{1/2}$	57	Se alege pentru orientare
y^*	$\sqrt{\alpha_1 \cdot \alpha_2} = \frac{x_1}{y^*} \cdot \frac{1-y^*}{1-x_1}$	56	
x_{22}	$x_{22} = y_P$		
R_{2m}	$y^* = (1 + R_{2m})x_1 - R_{2m} y_P$	54	
	Se alege R_2 orientativ după R_{2m} Se iterează de (N-1) ori		

R_2 X_{N+1}	$y = (1+R_2)x - R_2 y_p$ $y = \frac{x}{(1-\alpha_2)x + \alpha_2}$ Se obține X_{N+1}	54 3	$X_{N+1} = x_1$
P	$R_2 = P/V_2$	47	
y_N	$y_N = (1+R_2)x_{N+1} - R_2 y_p$	55	
R_1	$\frac{R_1}{R_2} = \frac{V_2}{V_1}$	48	
y_1	$y_1 = y^* + \frac{R_1}{R_2}(y_N - y^*)$	56	
x_{21}	$y_1 = (1+R_1)x_{21} - R_{1yp}$	53	
	Se iterează de *(M-1)* ori $y = (1+R_1)x - R_1 y_p$ $y = \frac{x}{(1-\alpha_1)x + \alpha_1}$ $x_{M+1} = x_F$ $x_{M+1} \neq x_F$	53 3 Calculul continuă Se alege alt R_2 și calculul se repetă	
y_M	$y_M = (1+R_1)x_F - R_1 yp$	55	
R'_1 x_W	Se alege $x_W = y_w > x_{WF}$ $y_M = (1 - R'_1)x_F + R'1x_W$ Se iterează de (M') ori $y = (1-R_1)x + R_1 x_w$ $y = \frac{x}{(1-\alpha_1)x + \alpha_1}$ $x_1 = x_F$ $x_1 \neq x_F$	55 52 3 Calculul continuă Se alege alt x_w	
W	$R'_1 = W/V_1$	46	
F	$F = P + W$	24	
Verificare	$F_{xF} = Py_p + Wx_w$	25	
L_1	$L_1 = V_1 + P$		
L_2	$L_2 = V_2 + P$		
η	$\eta = \frac{Py_p}{Fx_F}$	26	

Simularea poate fi urmărită în diagrama din figura 16 și modelul de calcul în tabelul 4. Schema logică de simulare, după tabelul 4 este dată de figura 17. Este de notat că se alege orientativ x_1 după (57) numai pentru determinarea lui R_{2m}, care reprezintă valoarea limită maximă pentru R_2, parametru cu care se începe calculul de simulare.

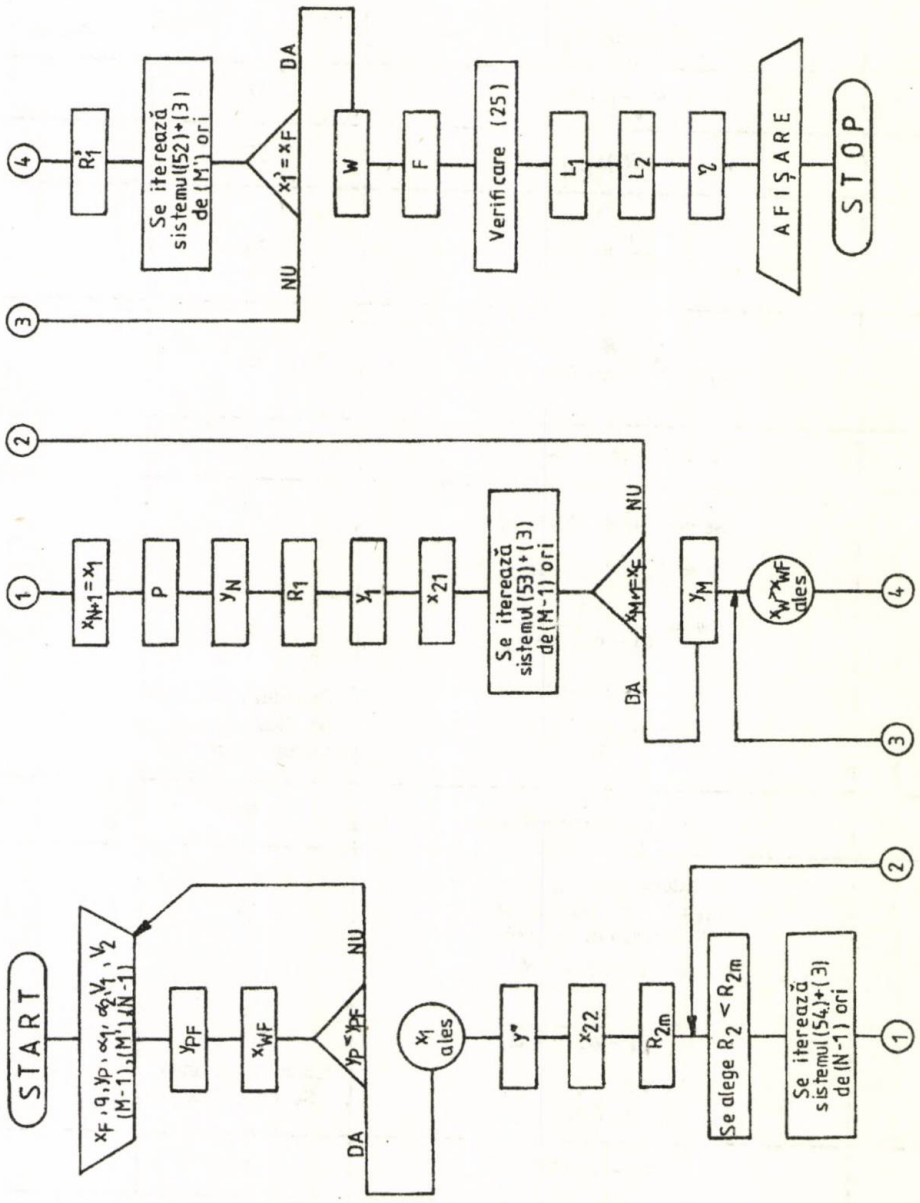


Fig. 17. Schema logică pentru simularea unei instalații bietajate de distilare

Analiza procesului de distilare izotopică

Analiza numerică asupra proceselor de distilare izotopică a luat în considerare distilarea hidrogenului lichid pentru sistemul monoetajat și distilarea sub vid a apei pentru un sistem bietajat. Modelul are valabilitate generală, dar rezultatele sunt specifice pentru fiecare substanță în parte, parametrul principal fiind valoarea factorului de separare α.

Datele inițiale pentru distilarea monoetajată sunt: P=1; y_p = 0,99; y_F=0,1; q=0; α=1,5. S-a urmărit influența cifrei de reflux $C_R = \frac{R_m}{R}$ și a gradului de extracție η.

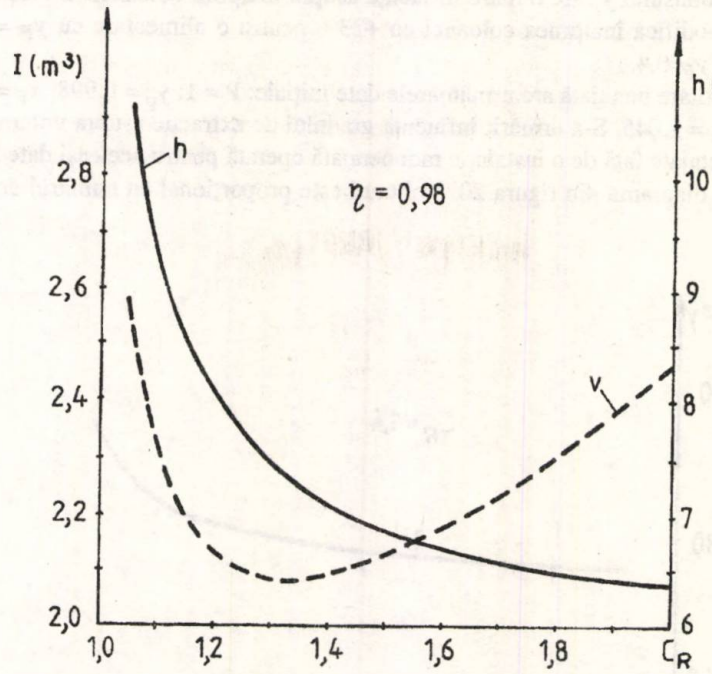


Fig. 18. Variația volumului și a înălțimii coloanei de distilare izotopică a hidrogenului cu cifra de reflux, $q = 0$

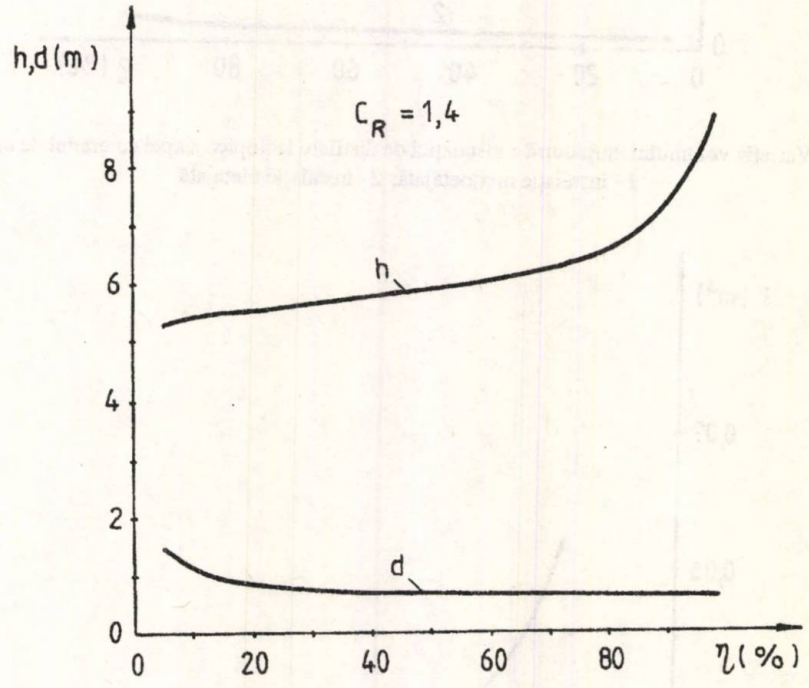


Fig. 19. Variația dimensiunilor coloanei de distilare izotopică a hidrogenului cu gradul de extracție, $q = 0$
d = diametru; h = înălțimea

În figura 18 poate fi urmărită influența cifrei de reflux asupra volumului coloanei de distilare, influență, în principal, datorată înălțimii coloanei, respectiv a numărului de echilibre (talere teoretice).

Din diagrama din figura 19 rezultă influența gradului de extracție asupra înălțimii coloanei (numărul necesar de talere teoretice), cât timp asupra diametrului coloanei influența este neglijabilă.

Concentrația produsului y_p are o mare influență asupra înălțimii coloanei. O creștere a lui y_p de la valoarea 0,9 la 0,99 modifică înălțimea coloanei cu +23% pentru o alimentare cu $y_F = 0,1$ și cu +43% pentru o alimentare cu y_F=0,4.

Instalația de distilare bietajată are următoarele date inițiale: P = 1; y_p = 0,998; x_F = 0,2; q = 1; η = 0,6; α_1 = 1,05; α_2 = 1,045. S-a urmărit influența gradului de extracție asupra volumului instalației și avantajul instalației bietajate față de o instalație monoetajată operată pentru aceleași date inițiale, influență ce poate fi urmărită în diagrama din figura 20. Volumul este proporțional cu numărul de echilibre (talere teoretice).

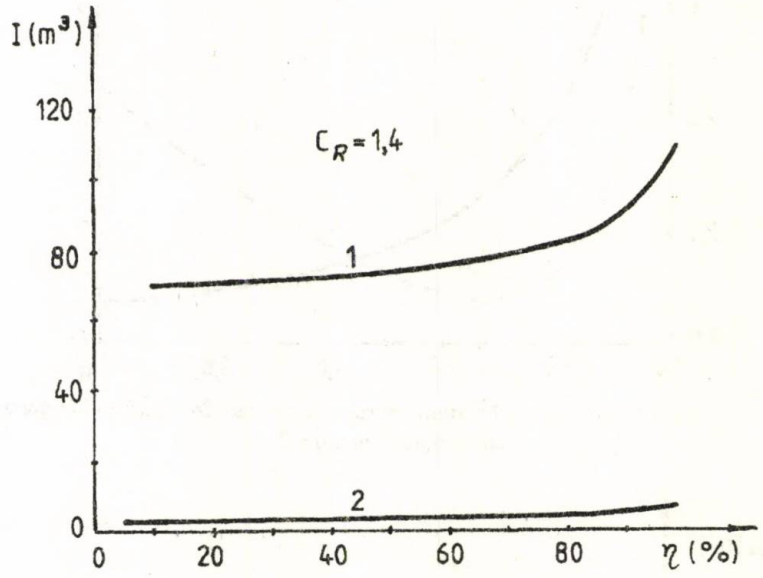


Fig. 20. Variația volumului umplutură a instalației de distilare izotopică a apei cu gradul de extracție
1 - instalație monoetajată; *2* - instalație bietajată

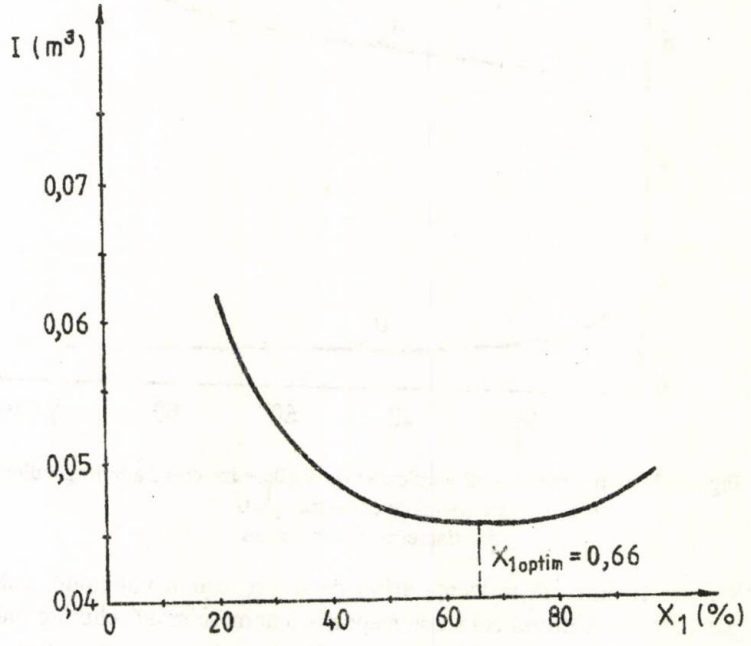


Fig. 21. Influența concentrației de rupere asupra volumului umpluturii instalației bietajate, X_F = 20%

La instalația bietajată concentrația de rupere x_1, respectiv concentrația de cuplare a celor două etaje, se determină astfel ca volumul instalației să fie minim. Este o problemă de optimizare economică datorită costului ridicat al umpluturii care reprezintă circa 75% din costul întregii instalații.

Figura 21 ilustrează rezultatul calculelor pentru care x_1 a reprezentat parametrul față de care s-a raportat optimizarea.

Concluzii

Echipamentul cel mai important al unei instalații de distilare este elementul pe care se realizează contactul între cele două faze, lichid și vapori, element de tip discret (taler) sau continuu (umplutură). Pentru distilarea izotopică umplutura s-a detașat ca elementul cel mai utilizat, întrunind două calități: număr mare de echilibre pe metru înălțime coloană și cea mai mică cădere de presiune pe metru de umplutură.

Cele două exemple analizate s-au raportat la coloane de distilare echipate cu umplutură de tip B7, realizate la Uzina "G" din Râmnicu Vâlcea [10-12] sau variante ale acesteia.

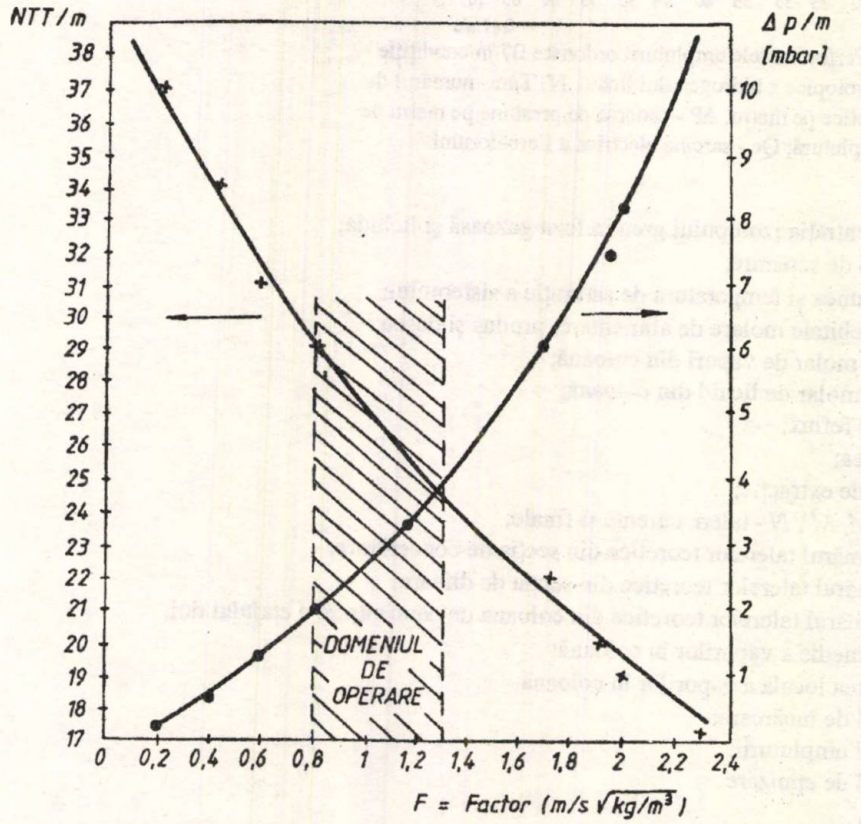


Fig. 22. Curbele experimentale pentru umpluturile tip B7 - uzina "G" cu φ 100 mm, la distilare apă

În figura 22 sunt prezentate caracteristicile umpluturii B7, respectiv numărul de echilibre (talere teoretice) și căderea de presiune, ambele pentru un metru înălțime de coloană, în funcție de factorul de încărcare,

$$F = w \cdot \sqrt{\rho} \qquad (58)$$

derivat din cifra Weber, unde w este viteza medie a vaporilor în secțiunea coloanei (m/s) și ρ densitatea vaporilor (kg/m^3). Pentru o încărcare aleasă, care să asigure un număr cât mai mare de talere și o bună stabilitate, rezultă viteza vaporilor și implicit se determină volumul de umplutură pentru coloana de distilare izotopică a apei.

Figura 23 reprezintă variația eficienței izotopice cu factorul de încărcare pentru umplutura B7 în condițiile distilării criogenice a hidrogenului [12].

Specifice pentru instalațiile de distilare izotopică sunt numărul mare de echilibre (talere teoretice) și o circulație mare în raport cu debitul de produs.

Diferența mică de temperatură, sub zece grade, între fierbător și condensator, recomandă, ca foarte eficientă, utilizarea pompelor de căldură [13]. Se recomandă, de asemenea, ca cifra de reflux C_R să se

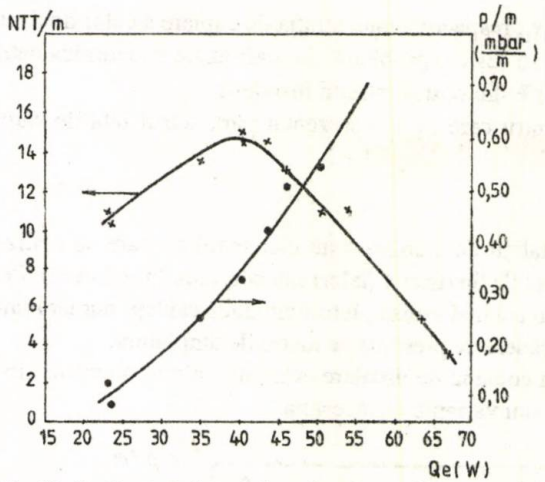


Fig. 23. Performanțele umpluturii ordonate B7 în condițiile distilării izotopice a hidrogenului lichid. NTT/m - numărul de talere teoretice pe metru; ΔP - căderea de presiune pe metru de umplutură; Qe - sarcina electrică a fierbătorului

încadreze între valorile de 1,3 și 1,5.

Modelele prezentate rezolvă complet problemele proiectării și simulării, programarea lor pe calculator neprezentând nici o dificultate. Pentru mărirea acurateții calculelor se recomandă să se țină cont de variația cu temperatura a proprietăților fizice ale sistemului și a caracteristicilor umpluturii cu factorul de încarcare. În acest fel, se poate calcula fie cu α și ρ variabil în lungul coloanei, cazul exact, fie cu valorile lor medii. În toate cazurile se recomandă ca "punct fix" starea

Notații

y, x - concentrația izotopului greu în faza gazoasă și lichidă;
α - factorul de separare;
p, T - presiunea și temperatura de saturație a sistemului;
F, P, W - debitele molare de alimentare, produs și deșeu;
V - debitul molar de vapori din coloană;
L - debitul molar de lichid din coloană;
R - cifra de reflux;
S - separarea;
η - gradul de extracție;
m, m', n, M, M', N - talere curente și finale;
(M-1) - numărul talerelor teoretice din secția de concentrare;
(M') - numărul talerelor teoretice din secția de diluare;
(N-1) - numărul talerelor teoretice din coloana de concentrare a etajului doi;
w - viteza medie a vaporilor în coloană;
ρ - densitatea locală a vaporilor în coloană;
F - factorul de încărcare;
I - volumul umpluturii;
ξ - raportul de epuizare.

Bibliografie

1. KIRSCHENBAUM, I., Physical Properties and Analysis of Heavy Water, Ed. Mc. Graw Hill, New, York, 1951
2. KIRILLIN, V.A. și alții, Tiajelaia voda teplofiziceskie svoistva, Ed. Gosudarstvenoe energeticeskoe izd,. Moscova, 1963
3. PECULEA, M., Apa grea, procese industriale de separare, Ed. Scrisul Românesc, Craiova, 1984
4. MALKOV, M.P., ZELDOVICI, A.G., FRADKOV, A. B. și DANILOV, I.B., Videlenie deiteria iz vodoroda metodom glubocogo ohlajdenia, Ed. Gasatomizdat, Moscova, 1961
5. ROZEN, A.M., Teoria razdelenia izotopov v kolonah, Ed. Atomizdat Moscova, 1960
6. COHEN, K., The Theory of isotope separation, Ed. Mc. Graw-Hill, New-York, 1951
7. HUBER, M., Rectification as a Special case of the Theory of Isotope Separation, Rew, Sulzer, nr. 2, 1961, p. 1
8. PECULEA, M., Criteriul funcției tehnologice în judecarea proceselor de producere a apei grele, Studii și cercetări de fizică, **37**, nr. 10, 1985, p. 851
9. SMITH, B.D., Design of Equilibrium Stage Processes, Ed. Mc. Graww-Hill, New-York, 1963
10. AVRAM, I., CRISTESCU, I., PECULEA, M., POP, E. și SMEUREANU, N., Studii și cercetări de fizică, București **41**, nr. 4, 1989, p. 351
11. PECULEA, M. și SCHITEA, S., Instalație de distilare izotopică cu pompă de înaltă căldură. Rev. Chim. (București), **34**, nr. 4, 1983, p. 330

Intrat în redacție: 5 VI 1996

DUMITRU DOBRINESCU
OTILIA RADU

Numărul de schimbătoare de căldură în sistemele de încălzire şi răcire din instalaţiile tehnologice

C.Z.: 536.27

The paper presents heat exchanger systems with flow division, with loops and double apparata, in unitary system, or with independent sub-systems. An original graph for representing the heat exchanger system and general relationship, unlike the Linnhoff ones for the total number and the minimum number of apparata in the system are proposed. The analogy with the road networks, systems sectioning and number of apparata additivitly are analysed.

În ultimii ani, în domeniul ingineriei chimice şi petrochimice s-a dezvoltat foarte mult disciplina referitoare la integrarea proceselor (ingineria sistemelor) de transfer de căldură. Aceasta urmăreşte rezolvarea problemelor de sinteză, optimizare şi restructurare a sistemelor de schimbătoare de căldură din instalaţiile tehnologice, în scopul majorării economicităţii acestora, prin reducerea investiţiilor şi a consumurilor de agenţi termici exteriori, de încălzire sau răcire. În cadrul acestui studiu, se analizează unele aspecte şi se propun câteva relaţii noi, referitoare la numărul de aparate din sistemele de schimb de căldură, care determină valoarea investiţiilor necesare.

Sisteme de schimbătoare de căldură

În marea majoritate a instalaţiilor tehnologice chimice şi petrochimice au loc procese chimice şi fizice la temperaturi ridicate. Ca urmare, materiile prime trebuie încălzite prin consum de agenţi de încălzire exteriori (gaze arse, ulei cald, abur), iar produsele obţinute trebuie răcite prin consum de agenţi de răcire exteriori (apă, aer, agenţi frigorifici). Desigur că în instalaţiile tehnologice mai sunt necesare şi alte procese de încălzire şi răcire, ca de exemplu încălzirea la refierbătoare, răcirea între treptele de comprimare a gazelor, termostatarea reactoarelor etc. Pentru majorarea economicităţii instalaţiilor, prin reducerea consumurilor de agenţi termici exteriori, este necesar să se realizeze schimburi de căldură între fluxurile de fluide calde din instalaţie, care trebuie răcite şi fluxurile de fluide reci, care trebuie încălzite. Recircularea căldurii de la fluxurile calde (în general produsele obţinute) la fluxurile reci (în general materiile prime) se numeşte "regenerare de căldură", iar schimbătoarele de căldură corespunzătoare se numesc "regeneratoare de căldură", indiferent de aspectul lor constructiv-funcţional [2, 3]. Astfel, în instalaţiile tehnologice apar sisteme de schimbătoare de căldură, care conţin regeneratoare de căldură, încălzitoare suplimentare şi răcitoare suplimentare cu agenţi exteriori. "Recuperarea de căldură" reprezintă preluarea de căldură de la produsele obţinute (finale sau intermediare) şi utilizarea ei în exteriorul instalaţiei tehnologice (în acest caz nu se reduce consumul de agent de încălzire) [2,3]. Problemele sintezei şi optimizării sistemelor de schimbătoare de căldură nu fac obiectul acestui studiu.

Reprezentarea grafică a sistemelor

Există cinci posibilităţi de reprezentare grafică a sistemelor de schimbătoare de căldură din instalaţiile tehnologice [4,5]. Dintre acestea, două sunt în prezent de actualitate şi anume, reprezentarea prin scheme cu fluxuri perpendiculare şi reprezentarea prin scheme cu fluxuri paralele. În cele ce urmează se discută un sistem de schimbătoare de căldură cu puţine fluxuri de fluide, dar cu mai multe elemente constructiv-funcţionale caracteristice.

Prof. dr. ing. DUMITRU DOBRINESCU şi ing. OTILIA RADU, Universitatea Petrol şi Gaze, Ploieşti

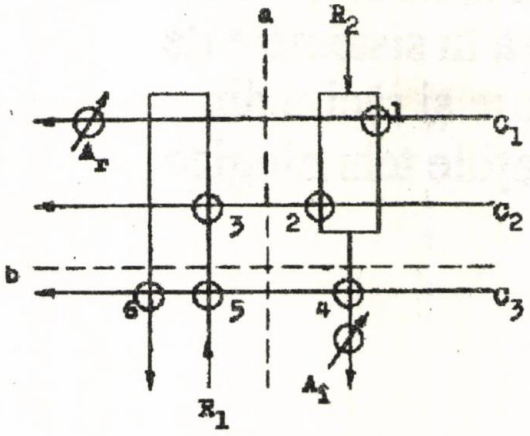


Fig. 1

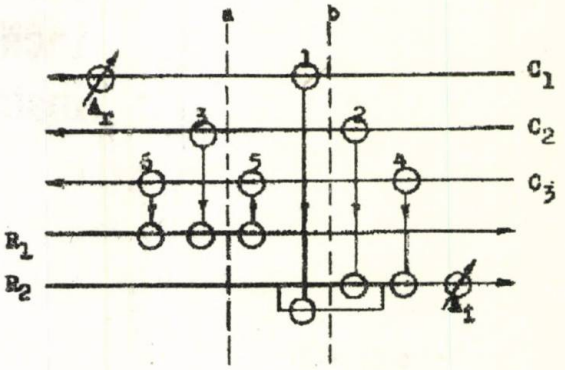


Fig. 2

În figura 1 este prezentată schema cu fluxuri perpendiculare a unui sistem de schimbătoare de căldură. Sistemul conține trei fluxuri de fluide calde, notate cu C_1, C_2 și C_3, care trebuie răcite și care sunt figurate prin drepte orizontale paralele, parcurse de la dreapta spre stânga și două fluxuri de fluide reci, notate cu R_1 și R_2, care trebuie încălzite și care sunt figurate prin drepte verticale paralele, parcurse în majoritate de sus în jos. La intersecțiile fluxurilor de fluide calde cu fluxurile de fluide reci, acolo unde există, sunt figurate regeneratoarele de căldură (ele sunt în număr de șase și sunt numerotate). La evacuările fluidelor calde, acolo unde sunt utilizate, sunt figurate răcitoarele suplimentare cu agenți de răcire A_r exteriori și, asemănător, la evacurările fluidelor reci, sunt figurate încălzitoarele suplimentare necesare, cu agenți de încălzire A_i exteriori (un răcitor și un încălzitor).

Din această schemă se constată, de exemplu, că fluidul R_1 circulă prin schimbătoarele 5, 3 și 6, încălzidu-se în ordine cu C_3, C_2 și din nou cu C_3. Există deci o "dublare" a schimbului de căldură între C_3 și R_1, aparatele corespunzătoare nefiind însă alăturate (în acest caz s-ar figura un singur aparat), ci separate de un schimbător de căldură între C_2 și R_1, acest lucru fiind cauzat de necesitatea asigurării unor diferențe de temperatură satisfăcătoare între fluide. Fluidul R_2 de "divide" în două subfluxuri, unul schimbând căldură cu C_1 în regeneratorul 1, iar celălalt cu C_2 în regeneratorul 2, ca, în final, după reunirea subfulxurilor, R_2 să se încălzească prin schimb de căldură cu C_3 și A_i. În schemă pot fi urmărite și fluxurile calde, ca de exemplu C_1, care se răcește prin schimb de căldură cu un subflux al lui R_2 și apoi într-un răcitor cu A_r. Într-un sistem de schimbătoare de căldură apariția unei "bucle" este urmarea faptului că două fluide calde schimbă căldură simultan cu aceleași două fiuide reci. Concret, atât C_2 cât și C_3 schimbă căldură și cu R_1 și cu R_2, deci bucla este determinată de 4 fluxuri de fluide sau 4 aparate de transfer de căldură.

Același sistem de schimbătoare de căldură este redat în figura 2 printr-o schemă cu fluxuri paralele. Dintre cinci fluxuri de fluide redate prin drepte orizontale paralele, primele trei, parcurse de la dreapta spre stânga, reprezintă fluidele calde, iar ultimele două, parcurse în sens invers, reprezintă fluidele reci. Este de remarcat faptul că în această schemă fiecare regenerator este figurat pe ambele fluxuri de fluide, cu o săgeată de legătură care redă sensul schimbului de căldură. La extremitățile fluxurilor fluide, acolo unde este cazul, sunt figurate răcitoarele și încălzitoarele suplimentare cu agenți exteriori. Și în această schemă sunt prezente divizarea fluxului R_2, dublarea schimbului de căldură între C_3 și R_1 (aparatele 5 și 6) și bucla amintită anterior (aparatele 2,3,4 și 5+6).

În cele două scheme prezentate, divizarea fluxului R_2 este ușor vizibilă, spre deosebire de dublarea schimbului de căldură și respectiv de prezența buclei remarcate.

Reprezentarea sistemului printr-un graf original

În figura 3 se propune reprezentarea sistemului de schimbătoare de căldură discutat, printr-un graf caracteristic, metoda respectivă fiind general valabilă. Pe orizontală sunt reprezentate prin puncte toate fluidele calde și reci, ordinea lor alegându-se astfel încât graful să fie cât mai simplu. Între aceste puncte sunt trasate segmente de dreaptă cu sens precizat, care reprezintă fluxurile termice schimbate, deci și schimbătoarele de căldură corespunzătoare. Schimburile de căldură cu agenții termici exteriori sunt figurate vertical, în locurile respective.

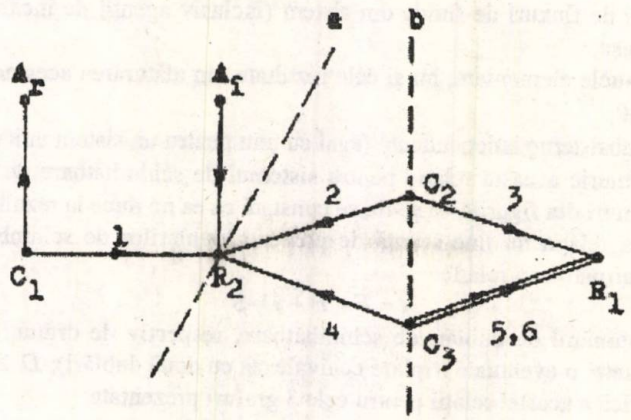


Fig. 3

Acest mod de reprezentare, printr-un graf specific, a sistemelor de schimbătoare de căldură prezintă următoarele avantaje: sunt clar puse în evidență buclele caracteritice, sunt direct semnalate dublările unor schimburi de căldură și este redată cu siguranță structura sistemului (sistem unitar sau sistem compus din mai multe subsisteme independente). Se constată din graf că există legături între toate fluidele (calde, reci, și agenții termici exteriori) și deci că sistemul prezentat este unitar. Ulterior, în figurile 4b și 6b, vor fi prezentate și sisteme compuse din mai multe subsisteme independente. Graful propus are și dezavantaje și anume: nu sunt prezente divizările de fluxuri și nu este redată ordinea schimburilor de căldură. De exemplu, R_2 primește căldură de la C_1, C_2, C_3 și A_1, fără a se cunoaște însă ordinea corespunzătoare.

O mare importanță a grafului propus constă în faptul că el scoate în evidență analogia dintre sistemele de schimbătoare de căldură și sistemele de drumuri care leagă între ele diverse orașe. Prin "analogie" se înțelege o asemănare între procese sau sisteme diferite calitativ, spre deosebire de "similitudine" care reprezintă o asemănare între procese sau sisteme calitativ identice [2].

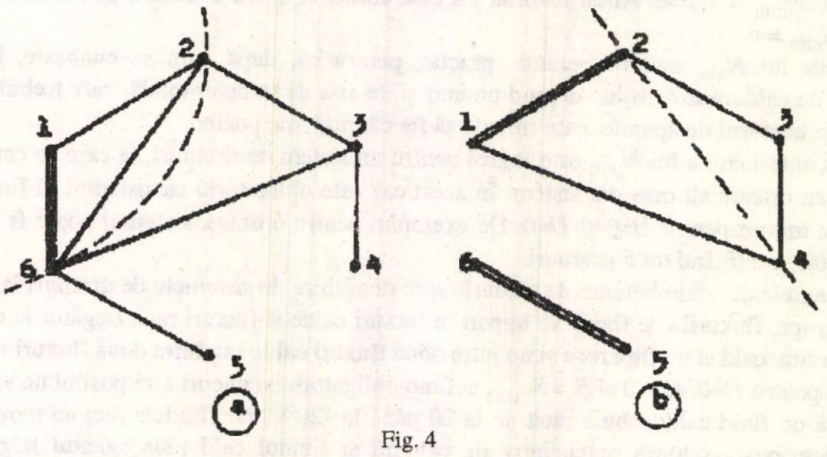


Fig. 4

În figura 4 sunt redate două grafuri de rețele de drumuri, în care punctele de la 1 la 6 reprezintă orașele, iar segmentele de dreaptă drumurile care leagă orașele între ele (drumurile nu se intersectează). În aceste grafuri sunt prezente bucle, dublări de drumuri și subsisteme independente (fig. 4.b). Analogia dintre sistemele de schimbătoare și sistemele de drumuri constă în asemănarea grafurilor corespunzătoare, precum și în corelarea elementelor componente prin aceeași relație.

Relații existente și relații propuse

Relația pentru corelarea elementelor componente ale grafurilor sistemelor de drumuri aparține lui Euler. Ea a fost adaptată pentru sistemele de schimbătoare de căldură de Linnhoff și scrisă sub forma [1,5,6]:

$$N = F + B - S \qquad (1)$$

N- este numărul total de aparate de schimb de căldură existente în sistem (regeneratoare, răcitoare, încălzitoare), respectiv numărul total de drumuri;

F - numărul total de fluxuri de fluide din sistem (inclusiv agenții de încălzire și răcire exteriori), respectiv numărul de orașe;

B - numărul de bucle elementare, nu și cele rezultate din alăturarea acestora (bucla leagă între ele minimum 3 pucte); $B \geq 0$;

S - numărul de subsisteme independente (egal cu unu pentru un sistem unitar); $S \geq 1$.

Aplicându-se numeric această relație pentru sistemul de schimbătoare de căldură din figura 3 și pentru sistemele de drumuri din figurile 4a și 4b, se constată că ea nu duce la rezultate corecte. Acest lucru este cauzat de faptul că relația nu ține seamă de prezența dublărilor de schimbătoare sau drumuri. În consecință, se propune următoarea relație:

$$N = F + B + D - S \tag{2}$$

în care D este numărul de dublări de schimbătoare, respectiv de drumuri (dublarea se referă la legătura dintre două puncte; o eventuală triplare echivalează cu două dublări); $D \geq O$.

Aplicarea numerică a acestei relații pentru cele 3 grafuri prezentate:

fig. 3; $N = 7 + 1 + 1 - 1 = 8$

fig. 4a; $N = 6 + 2 + 1 - 1 = 8$

fig. 4.b; $N = 6 + 1 + 2 - 2 = 7$

Se constată că rezultatele obținute sunt corecte. Dacă un schimbător de căldură este înlocuit cu mai multe aparate în serie, pentru că aria sa este prea mare, sau pentru a se putea lucra în curent mixt, se ține seama, în final, de acest lucru.

Relația inițială a lui Linnhoff duce la rezultate corecte numai dacă se confundă dublările cu buclele, dar acest lucru nu este normal, așa cum s-a constatat din definițiile lor.

În afara relației de corelare a elementelor componente ale grafurilor sistemelor de schimbătoare de căldură, sau respectiv ale sistemelor de drumuri, mai este interesantă relația care exprimă numărul minim de schimbătoare sau drumuri posibile într-un sistem, N_{min}.

Linnhoff consideră pentru sistemele de schimbătoare de căldură [1,5,6].

$$N_{min} = F - 1 \tag{3}$$

Aplicându-se numeric această relație pentru sistemul de schimbătoare de căldură discutat (fig. 1, 2 și 3) se obține $N_{min} = 7-1=6$. Acest rezultat nu este corect și se va constata, în continuare, că valoarea corectă este $N_{min} = 4$.

Valoarea lui N_{min} este interesantă, practic, pentru că, după cum se cunoaște, la sistemele de schimbătoare de căldură investițiile depind nu numai de aria de transfer totală, care trebuie să fie cât mai redusă, ci și de numărul de aparate, care trebuie să fie cât mai mic posibil

Relația anterioară a lui N_{min} este logică pentru un sistem de drumuri, la care se cere ca un oraș să aibă legătură cu oricare alt oraș din sistem. În acest caz este obligatoriu ca sistemul să fie unitar (S=1) și desigur N este minim pentru B=0 și D=0. De exemplu, pentru 6 orașe, sistemul poate fi 3-4-5-6-1-2 sau altul asemănător, conținând tot 5 drumuri.

La sistemele de schimbătoare de căldură, spre deosebire de sistemele de drumuri la care orașele nu se împart în grupe, fluxurile de fluide se împart în fluxuri calde și fluxuri reci. Legăturile corespunzătoare se fac între un flux cald și un flux rece și nu între două fluxuri calde sau între două fluxuri reci. În acest caz N este minim pentru B=0, D = 0 și $S = S_{max}$, nefiind obligatoriu și uneori nici posibil un sistem unitar. De exemplu, dacă un fluid cald trebuie răcit de la 20 până la -20°C, iar fluidele reci au temperatura inițială 30°C, nu poate exista schimb regenerativ de căldură și fluidul cald plus agentul frigorific de răcire constituie un subsistem independent. Cum N este mai mic pentru F mai mic, rezultă că N_{min} este mai redus în cazul în care sistemul conține numai regeneratoare, deci în lipsa utilizării agenților termici exteriori.

Utilizându-se notațiile:

C - numărul total de fluxuri de fluide calde;

R - numărul total de fluxuri de fluide reci;

A_i - numărul total de fluxuri de agenți de încălzire;

A_r - numărul total de fluxuri de agenți de răcire;

se poate scrie:

$$F = C + A_i + R + A_r \tag{4}$$

Pe baza analizării diverselor sisteme de schimbătoare de căldură, rezultă următoarele relații pentru calcularea lui N_{min}:

$$N_{min} = C + A_i;\ S_{max} = R + A_r;\ \text{pentru } C + A_i \geq R + A_r; \tag{5}$$

$$N_{min} = R + A_r;\ S_{max} = R + A_i;\ \text{pentru } R + A_r \geq C + A_i \tag{6}$$

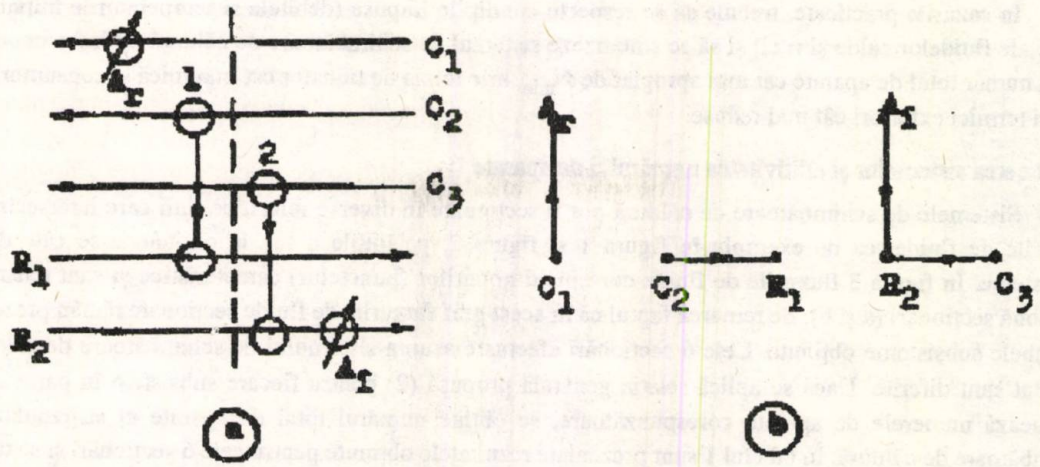


Fig. 5

Pentru sistemul de schimbătoare de căldură prezentat inițial (fig. 1, 2 și 3) corespund:

$N_{min} = C + A_i = 3+1=4 > S_{max} = R + A_r = 2+1 = 3$

În figura 5, pentru cele 7 fluxuri de fluide date, s-a redat sistemul cu N_{min} (există și alte variante), în schema cu fluxuri paralele. Se constată că sistemul conține două regeneratoare, un răcitor și un încălzitor (fig. 5a) și că toate fluidele calde sunt răcite, respectiv toate fluidele reci sunt încălzite. Din graful corespunzător din figura 5b se constată că sistemul conține 3 subsisteme independente.

Pentru trei fluxuri de fluide calde (C_1, C_2 și C_3) și două fluxuri de fluide reci (R_1 și R_2), există două valori limită pentru N_{min}. Dacă nu se utilizează deloc regenerarea de căldură, sunt necesare trei fluxuri de agenți de răcire exteriori și două fluxuri de agenți de încălzire exteriori (fig. 6a). În acest caz corespund:

$N_{min} = C + A_i = 3+2 = 5$; $S_{max} = R + A_r = 2+3 = 5$

Dacă cele trei fluide calde și cele două fluide reci schimbă căldura numai între ele (regenerativ), nefiind necesari agenți termici exteriori (fig. 6b), corespund:

$N_{min} = C + A_i = 3 > S_{max} = R + A_r = 2$

(pentru figura 6b există și alte variante).

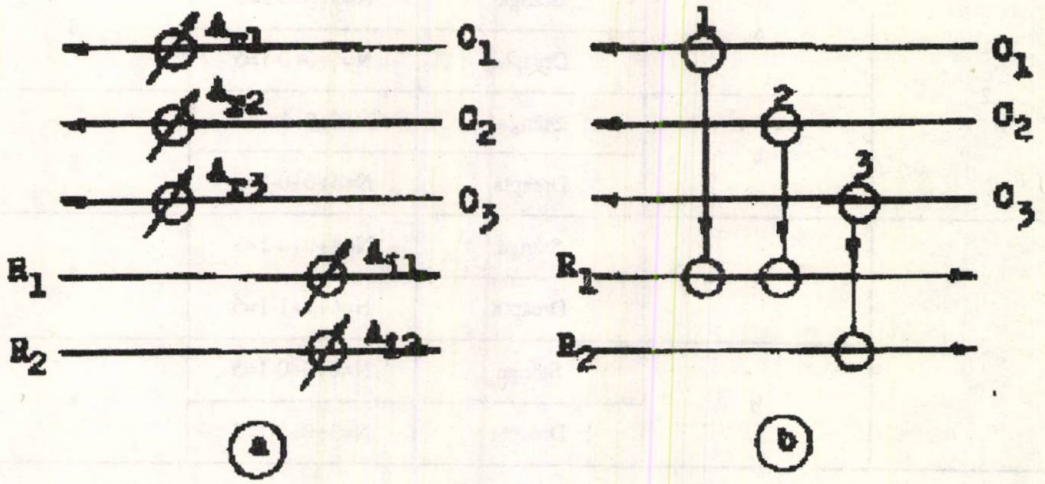


Fig. 6

Pentru sistemul din figura 5, existând și regenerare de căldură și utilizare de agenți termici exteriori, N_{min} are o valoare intermediară (4) între cele două limite stabilite (3 și 5).

În cazurile practicate, trebuie să se respecte condițiile impuse (debitele și temperaturile inițiale și finale ale fluidelor calde și reci) și să se sintetizeze sistemul de schimbătoare de căldură optim economic, cu un număr total de aparate cât mai apropiat de N_{min}, arie totală de transfer cât mai mică și consumuri de agenți termici exteriori cât mai reduse.

Secționarea sistemelor și aditivitatea numărului de aparate

Sistemele de schimbătoare de căldură pot fi secționate în diverse feluri, pe linii care intersectează fluxurile de fluide, ca de exemplu în figura 1 și figura 2, pe liniile a sau b, obținându-se câte două subsisteme. În figura 3 fluxurile de fluide corespund nodurilor (punctelor) caracteristice și sunt redate și aici două secționări (a și b). Se remarcă faptul că în acest graf fluxurile de fluide secționate rămân prezente în ambele subsisteme obținute. Cele 6 secționări efectuate asupra sistemului de schimbătoare de căldură discutat sunt diferite. Dacă se aplică relația generală propusă (2) pentru fiecare subsistem în parte și se însumează numerele de aparate corespunzătoare, se obține numărul total de aparate al sistemului de schimbătoare de căldură. În tabelul 1 sunt prezentate rezultatele obținute pentru cele 6 secționări și se trage concluzia că numărul de aparate este aditiv. Într-un subsistem intervin numai fluxurile de fluide care schimbă căldură în subsistemul respectiv. Concluzia privind aditivitatea lui N este valabilă și pentru sistemele de drumuri și verificarea se poate face, de exemplu, pentru secționările din figura 4a și 4b (drumurile nu se secționează).

Tabelul 1

SECȚIONAREA SISTEMULUI ȘI ADITIVITATEA NUMĂRULUI DE APARATE

Figura	Secționarea	Subsistem	N = F+B+D-S	N total
1	a	Stânga	N=5+0+1-2=4	8
		Dreapta	N=5+0+0-1=4	
	b	Sus	N=5+0+0-1=4	8
		Jos	N=4+0+1-1=4	
2	a	Stânga	N=5+0+0-2=3	8
		Dreapta	N=6+0+0-1=5	
	b	Stânga	N=6+0+1-2=5	8
		Dreapta	N=4+0+0-1=3	
3	a	Stânga	N=4+0+0-1=3	8
		Dreapta	N=4+1+1-1=5	
	b	Stânga	N=6+0+0-1=5	8
		Dreapta	N=3+0+1-1=3	

Noțiunea de "pinch" este cunoscută (ea nu face obiectul acestui articol) și se știe că pinch-ul se reprezintă obișnuit în schema cu fluxuri paralele a sistemelor de schimbătoare de căldură (de tipul fig. 2). Secționările efectuate într-o astfel de schemă și valabilitatea regulii aditivității nu au nici o legătură cu existența și respectarea pinch-ului sistemului de schimbătoare de căldură.

Regula aditivității numărului de aparate de schimb de căldură dintr-un sistem este valabilă și pentru N_{min} (relațiile propuse 5 și 6). De exemplu, la secționarea sistemului din figura 5a se obțin:

în stânga $N_{min} = C + A_{\hat{i}} = 2$; $S_{max} = R + A_r = 1+1 = 2$;

în dreapta $N_{min} = C + A_{\hat{i}} = 1+1 = 2 > S_{max} = R + A_r = 1$;

global $N_{min} = 2 + 2 = 4$ (rezultatul este corect).

Analogia dintre sistemele de schimbătoare de căldură și sistemele de drumuri a fost constatată prin reprezentarea lor prin grafuri asemănătoare și prin calcularea lui N cu aceeași relație generală propusă (inclusiv aditivitatea corespunzătoare). Dezvoltarea foarte mare a teoriei grafurilor poate sugera căi noi de rezolvare și a problemelor referitoare la sistemele de schimbătoare de căldură [7].

Concluzii

În cadrul acestui articol referitor la sistemele de schimbătoare de căldură din instalațiile tehnologice, s-au definit noțiunile de buclă și dublare și s-a propus reprezentarea sistemului printr-un graf specific, analog cu cel corespunzător sistemelor de drumuri care leagă între ele diverse orașe. Constatându-se că relațiile lui Linnhoff, referitoare la sistemele de schimbătoare de căldură, nu sunt general valabile, s-au propus relații generale pentru numărul total de aparate și pentru numărul minim posibil de aparate în astfel de sisteme. S-a verificat faptul că la diversele secționări ale sistemelor de schimbătoare de căldură, indiferent de existența și poziția pinch-ului, este valabilă regula aditivității numărului de aparate, atât pentru N cât și pentru N_{min}. Pe baza analogiei dintre sistemele de schimbătoare de căldură și rețelele de drumuri, avându-se în vedere dezvoltarea teoriei grafurilor, se prevăd posibilități noi de rezolvare a problemelor de sinteză, optimizare și restructurare a sistemelor de schimbătoare de căldură, probleme de mare actualitate în ingineria chimică și petrochimică.

Bibliografie

1. ***, Basis of process integration, Univeristatea Politehnica București și Universitatea din Manchester, 19-23 iunie 1995
2. DOBRINESCU, D., Procese de transfer termic și utilaje specifice, Ed. Didactică, București, 1983
3. DOBRINESCU, D. ș.a., Energetica, nr. 3, 1986, p. 97
4. DOBRINESCU, D., Optimizarea proceselor de transfer de căldură, Universitatea Petrol-Gaze, Ploiești, 1993
5. LINNHOFF, B. ș.a. A user guide on process integration for the efficient use of energy; The Institution of Chemical Engineers, Rugby, Anglia, 1991
6. LINNHOFF, B., Chem. Eng. Progr., aug. 1994, p. 32
7. TOMESCU, I., Probleme de combinatorică și teoria grafurilor; Ed. Didactică și Pedagogică București, 1981

Intrat în redacție: 20 XII 1995

COSTICĂ STRĂTULĂ
FLORIN OPREA

Considerații privind calculul gradului de umplere a recipientelor cu gaze lichefiate

C.Z.: 621.643.004

This work presents some aspects concerning partial condensation of the initial vapour or partial vapourisation of the initial liquid from a liquid - vapour mixture, in a storage tank, function of the increase in the system temperature and the initial level of filling. Three relationships for the calculus of the initial level function by the temperature increasing and final state of the mixtures were found out. These relationships were applied for propane, i-butane and ammonia.

La umplerea cu gaze lichefiate a unor rezervoare sferice sau cilindrice orizontale, sau a cisternelor CFR în vederea depozitării respectiv a transportului, gradul inițial de umplere a acestora reprezintă o problemă foarte importantă deoarece, ca urmare a încălzirii gazului lichefiat ulterioară depozitării, sau în timpul transportului, volumul lichidului crește. Această creștere a volumului de lichid cu temperatura poate fi așa de mare încât, în cazul în care gradul de umplere inițial este prea mare, este posibil, ca în final, prin creșterea temperaturii lichidului, întregul volum al rezervorului să fie plin numai cu lichid. Ca urmare a incompresibilității lichidului (mai corect a compresibilității foarte mici), în rezervor are loc o creștere bruscă a presiunii și, dacă supapa de siguranță montată la rezervor nu se deschide rapid, este posibilă distrugerea rezervorului respectiv.

O analiză detaliată a fenomenului arată că, la încălzirea unui gaz lichefiat dintr-un recipient, de la o temperatură inițială T_i la o temperatură finală T_f au loc două fenomene distincte de vaporizare sau condensare parțială, simultan cu fenomenul de creștere a volumului de lichid, ca urmare a micșorării densității acestuia. Cele două fenomene distincte sunt în funcție de gradul inițial de umplere r_i al recipientului, grad exprimat în fracție volumică sau în procente volum și care este definit ca raportul dintre volumul inițial de lichid V_{Li} din recipient și volumul total V_T al recipientului ($r_i = V_{Li} / V_T$). Se disting patru cazuri:

1. În cazul în care recipientul se umple cu lichid până la o valoare inițială a gradului de umplere, r_i, mai mică decât o valoare anume, r_o ($r_i < r_o$), dependentă de natura gazului lichefiat și de variația de temperatură $\Delta T = T_f - T_i$, prin creșterea temperaturii de la T_i la T_f volumul lichidului crește, ca urmare a scăderii densității acestuia cu temperatura, dar cantitatea inițială de lichid exprimată în kg sau kmol scade, ca urmare a fenomenului de vaporizare parțială a lichidului inițial, ce are loc în urma creșterii temperaturii și presiunii, conform echilibrului de faze.

2. În cazul în care recipientul se umple cu lichid până la o valoare inițială a gradului de umplere, r_i, mai mare decât o valoare anume, r_o ($r_i > r_o$), prin creșterea temperaturii de la T_i la T_f volumul de lichid crește la fel, ca urmare a scăderii densității acestuia cu temperatura, dar cantitatea inițială de lichid exprimată în kg sau kmol crește ca urmare a fenomenului de condensare parțială a vaporilor inițiali până când se ajunge din nou la starea de echilibru lichid-vapori definită de perechea de valori temperatură-presiune. În acest caz, în afara creșterii volumului de lichid, ca urmare a scăderii densității, mai are loc și o creștere suplimentară a volumului de lichid ca urmare a condensării parțiale a vaporilor inițiali. Această

Prof. dr. ing. COSTICĂ STRĂTULĂ și ing. FLORIN OPREA, Universitatea Petrol-Gaze, Ploiești

condensare parțială a vaporilor inițiali prin creșterea temperaturii pare neverosmilă la prima vedere. În realitate ea există și se datorează faptului că prin creșterea temperaturii, creșterea presiunii sistemului ca urmare a creșterii volumului de lichid este mai mare decât creșterea presiunii de vapori cu temperatura conform echilibrului termodinamic și, ca atare, pentru atingerea presiunii finale de echilibru, corespunzătoare temperaturii finale, este necesar ca o parte din vaporii inițiali să condenseze.

3. Primele două cazuri arată că atunci când recipientul se umple cu lichid până la o valoare inițială r_i a gradului de umplere egală cu o anume valoare r_o ($r_f=r_o$), prin creșterea temperaturii de la T_i la T_f volumul lichidului crește, de asemenea, ca urmare a scăderii densității acestuia cu temperatura, dar cantitățile inițiale de lichid și vapori exprimate în kg sau kmol rămân aceleași.

4. De asemenea, cazul 2 ne arată că atunci când recipientul se umple cu lichid până la o valoare inițială r_i a gradului de umplere mai mare decât o anume valoare r_o ($r_i>r_o$) există posibilitatea ca prin creșterea temperaturii de la T_i la T_f, volumul lichidului să crească așa de mult, încât toți vaporii inițiali să condenseze, iar volumul total V_T al recipientului să fie plin numai cu lichid. Acest caz corespunde celei mai periculoase situații deoarece, ca urmare a creșterii bruște a presiunii, recipientul se poate deforma sau chiar se poate distruge.

Deducerea ecuației pentru calculul gradului de umplere inițial $r_f=r_o$

Gradul de umplere r_o a unui recipient reprezintă acea valoare a gradului inițial de umplere la care creșterea temperaturii sistemului de la o temperatură inițială T_i la o temperatură finală T_f nu produce nici o vaporizare parțială netă a lichidului inițial și nici o condensare parțială netă a vaporilor inițiali deși volumul de lichid va crește în mod obișnuit, ca urmare a scăderii densității lichidului cu temperatura.

Pentru deducerea relației de calcul pentru gradul de umplere r_o se fac următoarele notații:

m_{Li} și m_{Lf} - masa cantității inițiale și finale de lichid din recipiente, kg;

V_{Li} și V_{Lf} - volumul inițial și final de lichid din recipient, m^3;

m_{Vi} și m_{Vf} - masa cantității inițiale și finale de vapori din recipient, kg;

V_{Vi} și V_{Vf} - volumul inițial și final al vaporilor din recipient, m^3;

V_T - volumul total al recipientului, m^3;

T_i și T_f - temperatura inițială și finală a sistemului, K;

ρ_{Li} și ρ_{Lf} - densitatea inițială și finală a lichidului, kg/m^3;

ρ_{Vi} și ρ_{Vf} - densitatea inițială și finală a vaporilor, kg/m^3;

P_i și P_f - presiunea inițială și finală a sistemului, bar;

ΔV_L și ΔV_V - creșterea volumului de lichid respectiv scăderea volumului de vapori din recipient, ca urmare a creșterii temperaturii de la T_i la T_f care nu produce nici o variație a masei inițiale de lichid și de vapori, m^3;

r_i și r_f - gradul de umplere inițial și final în fracție sau procente volum.

În funcție de mărimile definite mai sus se pot scrie următoarele relații:

$$m_{Li} = V_T \cdot \rho_{Li} \cdot r_i; \quad (1)$$

$$m_{Lf} = V_T \cdot \rho_{Lf} \cdot r_f; \quad (2)$$

$$V_{Vi} = V_T(1 - r_i); \quad (3)$$

$$V_{Vf} = V_T(1 - r_f); \quad (4)$$

$$V_{Li} = V_T \cdot r_i; \quad (5)$$

$$V_{Lf} = V_T \cdot r_f; \quad (6)$$

$$\Delta V_L = V_{Lf} - V_{Li}; \quad (7)$$

$$\Delta V_V = V_{Vi} - V_{Vf} \quad (8)$$

Deoarece în cazul în care $r_i = r_o$, prin creșterea temperaturii de la T_i la T_f nu se produce nici o vaporizare parțială netă a lichidului inițial m_{Li} și nici o condensare parțială netă a vaporilor inițiali m_{Vi}, deși volumul lichidului crește de la V_{Li} la V_{Lf}, se poate scrie:

$$m_{Lf} - m_{Li} = 0 \quad (9)$$

sau:

$$V_T \cdot \rho_{Lf} \cdot r_f - V_T \cdot \rho_{Li} \cdot r_i = 0 \quad (10)$$

de unde:

$$\rho_{Lf} \cdot r_f = \rho_{Li} \cdot r_i \tag{11}$$

respectiv:

$$r_f = \frac{\rho_{Li} \cdot r_i}{\rho_{Lf}} \tag{12}$$

Din combinarea ecuațiilor (6) și (12) rezultă:

$$V_{Lf} = V_T \cdot \frac{\rho_{Li} \cdot r_i}{\rho_{Lf}} \tag{13}$$

În acest caz, conform ecuațiilor (5), (7) și (13), variația volumului de lichid Δ_{VL} va fi egală cu:

$$\Delta V_L = V_{Lf} - V_{Li} = V_T \cdot \frac{\rho_{Li} \cdot r_i}{\rho_{Lf}} - V_T \cdot r_i = V_T \cdot r_i \left(\frac{\rho_{Li}}{\rho_{Lf}} - 1 \right) \tag{14}$$

Dacă se notează:

$$a = \frac{V_{Vi}}{V_{Vf}} \tag{15}$$

și se combină acest raport cu ecuația (3) rezultă:

$$V_{Vf} = \frac{V_{Vi}}{a} = \frac{V_T \cdot (1 - r_i)}{a} \tag{16}$$

Deoarece creșterea volumului de lichid, ca urmare numai a creșterii temperaturii duce la scăderea corespunzătoare a volumului de vapori (volumul total V_T al recipientului fiind constant), se poate scrie:

$$V_{Li} + V_{Vi} = V_{Lf} + V_{Vf} = V_T \tag{17}$$

sau:

$$V_{Vi} - V_{Vf} = V_{Lf} - V_{Li} \tag{18}$$

respectiv:

$$\Delta V_V = \Delta V_L \tag{19}$$

Combinând ecuația (18) cu ecuațiile (3), (16) și (14) rezultă:

$$V_T(1 - r_i) = \frac{V_T(1 - r_i)}{a} = V_T \cdot r_i \cdot \left(\frac{\rho_{Li}}{\rho_{Lf}} - 1 \right) \tag{20}$$

de unde:

$$r_i = \frac{a - 1}{a\frac{\rho_{Li}}{\rho_{Lf}} - 1} = \frac{(V_{Vi}/V_{Vf}) - 1}{\frac{V_{Vi}}{V_{Vf}} \cdot \frac{\rho_{Li}}{\rho_{Lf}} - 1} \tag{21}$$

În ceea ce privește raportul V_i/V_f, acesta se calculează din relația gazelor reale scrisă sub forma corespunzătoare gazelor ideale, dar corectată cu factorul de compresibilitate z. De exemplu:

- pentru starea inițială:

$$P_i V_{Vi} = z_i \cdot n_i \cdot R_{Ti} \quad (22)$$

- pentru starea finală:

$$P_f V_{Vf} = z_f \cdot n_f \cdot RT_f \quad (23)$$

unde:

P_i, P_f reprezintă presiunile totale din sistem la starea inițială, respectiv finală, egale cu presiunile de vapori ale componenților la cele două temperaturi T_i și T_f, bar;

T_i, T_f - temperatura inițială și finală, K;

V_{Vi}, V_{Vf} - volumele fazei vapori în starea inițială, respectiv finală, m^3;

z_i, z_f - factorii de compresibilitate în starea inițială, respectiv finală;

n_i, n_f - numărul de kmol de substanță în faza vapori, în starea inițială, respectiv finală; deoarece prin creșterea temperaturii de la T_i la T_f nu are loc nici o creștere a cantității de vapori în kg sau kmoli, $n_f = n_f = n$;

R - constanta generală a gazelor egală cu 0,083 m^3.bar/kmol.K sau 0,082 m^3 ata/kmol.K.

Din ecuațiile (22) și (23) rezultă ecuațiile (24) și (25) pentru calculul densităților fazei vapori în condițiile inițiale și finale:

$$\rho_{Vi} = \frac{P_i \cdot M}{z_i \cdot R \cdot T_i} \quad (24)$$

$$\rho_{Vf} = \frac{P_f \cdot M}{z_f \cdot R \cdot T_f} \quad (25)$$

unde M reprezintă masa molară a componentului exprimată în kg/kmol. Este evident că pentru un amestec de gaze lichefiate, masa moleculară M nu mai este aceeași pentru cele două stări (inițială și finală).

Din combinarea ecuațiilor (22) și (23) cu (24) și (25) rezultă:

$$\frac{V_{Vi}}{V_{Vf}} = \frac{\rho_{Vf}}{\rho_{Vi}} \quad (26)$$

În acest caz ecuația (21) capătă următoarea formă finală:

$$r_i = \frac{(\rho_{Vf}/\rho_{Vi}) - 1}{(\rho_{Vf}/\rho_{Vi})(\rho_{Li}/\rho_{Lf}) - 1} \quad (27)$$

Deducerea ecuației pentru calculul gradului de umplere inițial r_i corespunzător unui grad de umplere final total (r_f = 100%) al recipientului

Când creșterea temperaturii lichidului și/sau a gradului inițial de umplere r_i este suficient de mare, aceasta poate face ca mărirea volumului de lichid să fie așa de mare încât să ducă, în final, la o creștere a presiunii din sistem, care să permită condensarea totală a vaporilor inițiali, iar volumul lichidului să ocupe întregul volum al recipientului ($V_{Lf} = V_T$). Acest fenomen este extrem de periculos deoarece, datorită faptului că lichidul este practic incompresibil, presiunea din sistem poate crește brusc la valori foarte mari, chiar înainte de a se deschide supapa de siguranță, ceea ce ar duce la deteriorarea recipientului respectiv. De aceea, pentru fiecare gaz lichefiat în parte, dar și pentru condiții date de temperatură (T_i și T_f), dependente de condițiile de încărcare și transport ale gazului lichefiat, este obligatoriu cunoașterea gradului inițial de încărcare (umplere) a recipientului cu lichid (r_i) pentru ca pe parcurs, prin creșterea temperaturii, să nu se ajungă la condiția $V_{Lf} = V_T$. Este evident că pentru evitarea acestui fenomen se poate lua empiric un grad de umplere inițial mult mai mic, dar acest mod de lucru diminuează însă capacitatea de depozitare și de transport a recipientului respectiv.

Dacă se pune condiția ca în final (la T_f) rezervorul să fie plin total cu lichid, în cazul neglijării volumului de lichid provenit din condensarea totală a vaporilor inițiali rezultă:

$$V_T = V_{Li} + \Delta V_L \tag{28}$$

Dacă se ține seama de relațiile (5) și (14), ecuația (28) devine:

$$V_T = V_T \cdot r_i + V_T \cdot r_i \cdot \left(\frac{\rho_{Li}}{\rho_{Lf}} - 1\right) \tag{29}$$

respectiv:

$$r_i = \frac{\rho_{Lf}}{\rho_{Li}} \tag{30}$$

În realitate, volumul final de lichid care umple complet recipientul în condiția finală corespunzătoare lui T_f, este format atât din volumul inițial de lichid, V_{Li}, care crește la V_{Lf} ca urmare a creșterii temperaturii, respectiv scăderii densității, cât și din volumul de lichid rezultat din condensarea totală a vaporilor inițiali în condițiile temperaturii finale T_f. În acest caz ecuația (28) devine:

$$V_T = V_T \cdot r_i + V_T \cdot r_i \cdot \left(\frac{\rho_{Li}}{\rho_{Lf}} - 1\right) + \frac{m_{Vi}}{\rho_{Lf}} \tag{31}$$

Deoarece:

$$m_{Vi} = V_{Vi} \cdot \rho_{Vi} = V_T(1 - r_i) \cdot \rho_{Vi} \tag{32}$$

ecuația (31) devine:

$$V_T = V_T \cdot r_i + V_T \cdot r_i \left(\frac{\rho_{Li}}{\rho_{Lf}} - 1\right) + \frac{V_T(1 - r_i) \cdot \rho_{Vi}}{\rho_{Lf}} \tag{33}$$

respectiv:

$$1 = r_i + r_i \left(\frac{\rho_{Li}}{\rho_{Lf}} - 1\right) + \frac{(1 - r_i) \cdot \rho_{Vi}}{\rho_{Lf}} \tag{34}$$

care, explicitată în r_i, duce la forma:

$$r_i = \frac{\rho_{Lf} - \rho_{Vi}}{\rho_{Li} - \rho_{Vi}} = \frac{(\rho_{Lf}/\rho_{Vi}) - 1}{(\rho_{Li}/\rho_{Vi}) - 1} \tag{35}$$

Aplicații

În cele ce urmează se vor calcula valorile $r_f = r_o$ și r_i pentru condiția ocupării complete a recipientului cu lichid, când temperatura crește de la T_i la T_f. Calculul se va face pentru două hidrocarburi (propan și izobutan) și pentru amoniac. Datele complete de echilibru (P, T, ρ_L și ρ_V) s-au luat din literatură [1,2] și ele sunt prezentate în tabelele 1-3.

Calculul în cazul propanului

Parametrii de stare ai propanului sunt prezentați în tabelul 1.

Tabelul 1

VALORILE P, T, ρ_L și ρ_v pentru propan [1]

P, atm	T, K	ρ_L, kg/m^3	ρ_v, kg/m^3
9	296,30	497	19,8
10	300,44	490	22,0
15	317,42	460	33,9
20	330,70	434	47,1
25	341,71	409	62,2
30	351,23	381	80,4
35	359,61	347	104,0
40	367,18	300	150,0

Pentru calcul se vor lua condițiile cele mai dezavantajoase care sunt specifice condițiilor de vară. În acest caz se consideră că încărcarea s-a făcut noaptea când produsul din rezervor ar fi putut ajunge la o temperatură T_i = 23,2°C=296,3 K iar în timpul transportului, care se face și ziua, temperatura ar putea ajunge la T_f = 341,71 K (68,6°C). De asemenea, pentru transport se consideră un cazan CF cu un volum total V_T = 90 m^3.

Pentru calculul gradului de umplere inițial $r_i = r_0$ se apelează la ecuația (27):

$$r_i = r_0 = \frac{(62,2/19,8) - 1}{(62,2/19,8)\,(497/409) - 1} = 0,7600 = 76,00\ \%$$

Verificare

Conform ecuațiilor (3), (5), (1) și (2):

V_{Vi} = 90(1-0,76) = 21,6 m^3 vapori;

V_{Li} = 90 . 0,76 = 68,4 m^3 lichid;

m_{Li} = 68,4 . 497 = 33994,8 kg;

m_{Vi} = 21,6 . 19,8 = 427,68 kg.

Dacă se notează cu m_i cantitatea inițială totală de produs (lichid și vapori) se poate scrie:

$m_i = m_{Li} + m_{Vi}$ = 33994,8 + 427,68 = 34422,48 kg.

Aceste cantități trebuie să se găsească și în starea finală:

$m_i = m_f = m_{Li} + m_{Vi} = m_{Lf} + m_{Vf}$ = 34422,48 kg.

În acest caz se pot scrie următoarele două ecuații cu două necunoscute m_{Lf} și m_{Vf}:

$m_{Lf} + m_{Vf}$ = 34422,48 kg;

$V_{Lf} + V_{Vf}$ = 90 m^3,

sau:

$m_{Lf} + m_{Vf}$ = 34422,48 kg;

$$\frac{m_{Lf}}{\rho_{Lf}} + \frac{m_{Vf}}{\rho_{Vf}} = 90 \quad m^3$$

sau:

$m_{Lf} + m_{Vf} = 34422,48$ kg;

$$\frac{m_{Lf}}{409} + \frac{m_{Vf}}{62,2} = 90 \quad m^3$$

Prin rezolvarea celor două ecuații rezultă:

$m_{Vf} = 428,21$ kg respectiv $m_{Lf} = 33994,27$ kg.

Aceste valori sunt practic identice cu valorile inițiale m_{Vi} (427,68 kg) și m_{Li} (33994,8 kg), eroarea fiind de -0,12% în cazul vaporilor și de 0,0015% în cazul lichidului.

În ceea ce privește gradul final de umplere r_f al cazanului acesta va fi egal cu:

$$r_f = \frac{V_{Lf}}{V_T} = \frac{m_{Lf}}{\rho_{Lf} \cdot V_T} = \frac{m_{Li}}{\rho_{Lf} \cdot V_T} = \frac{V_T \cdot r_i \cdot \rho_{Li}}{\rho_{Lf} \cdot V_T} = r_i \cdot \frac{\rho_{Li}}{\rho_{Lf}} \tag{36}$$

respectiv:

$$r_f = 0,7601 \cdot \frac{497}{409} = 0,9235 = 92,35 \ \%$$

Pentru orice valoare r_i mai mare decât $r_o = 0,76$, prin creșterea temperaturii de la $T_i = 296,3$K la $T_f = 341,7$ K, are loc o condensare parțială a vaporilor inițiali; dimpotrivă, pentru orice valoare r_i mai mică decât $r_o = 0,76$, prin creșterea temperaturii de la $T_i = 296,3$ K la $T_f = 341,7$K, are loc o vaporizare parțială a lichidului inițial.

Dacă se dorește calculul acelui grad inițial de umplere r_i care, prin creșterea temperaturii de T_i la T_f, duce la condensarea totală a vaporilor inițiali, iar în final volumul total al cazanului va fi plin numai cu lichid (r_f=100%), se apelează la relația simplificată (30) sau la relația riguroasă (35):

$$r_i = \frac{409}{497} = 0,8229 = 82,29 \ \%$$

respectiv:

$$r_i = \frac{409 - 19,8}{497 - 19,8} = 0,8156 = 81,56 \ \%$$

Deci, pentru a nu se ajunge la acest ultim caz, este necesar ca r_i să fie mai mic de 81,56%. De exemplu, dacă se ia un r_i mai mare de 76% dar mai mic de 82,29% (de exemplu $r_i = 0,8$), prin creșterea temperaturii de la 296,3 K la 341,7 K, în sistem va avea loc o condensare a vaporilor inițiali dar cu toate acestea, în final, volumul cazanului nu va fi plin total cu lichid. Calculul decurge în felul următor:

$V_{Vi} = 90 \cdot (1-0,8) = 18$ m^3;

$V_{Li} = 90 \cdot 0,8 = 72$ m^3;

$m_{Li} = 72 \cdot 497 = 35784$ kg;

$m_{Vi} = 18 \cdot 19,8 = 356,4$ kg;

$m_i = m_{Li} + m_{Vi} = 35784 + 356,4 = 36140,4$ kg;

$m_{Lf} + m_{Vf} = 36140,4$ kg;

$$\frac{m_{Lf}}{409} + \frac{m_{Lf}}{62,2} = 90 \quad m^3$$

Prin rezolvarea sistemului format din ultimele două ecuații rezultă:
m_{Vf}= 120,1 kg (față de m_{Vi}= 356,4 kg);
m_{Lf}= 36020, 3 kg (față de m_{Li}= 35784 kg)
În acest caz, gradul de umplere final r_f va fi egal cu:

$$r_f = \frac{35784}{409 \cdot 90} = 0,9721 = 97,21\ \%$$

Deci, pentru a se asigura un transport cât mai mare de produs în condițiile evitării situației critice, ce ar putea avea loc prin deteriorarea cazanului în timpul sezonului de vară, se recomandă ca valoarea inițială a gradului de umplere r_i să fie mai mică decât cea rezultată din ecuația (35).

Calculul în cazul izobutanului

Parametrii de stare ai izobutanului sunt prezentați în tabelul 2.

Tabelul 2
VALORILE P, T, ρ_L și ρ_V PENTRU IZOBUTAN [2]

P, bar	T, K	ρ_L, kg/m^3	ρ_V, kg/m^3
2,7163	290	562,20	7,096
3,6620	300	549,76	9,478
4,8382	310	536,69	12,469
6,2789	320	522,95	16,199
8,0195	330	508,32	20,829
10,098	340	492,78	26,568
12,552	350	476,07	33,701

Se consideră T_i = 290 K iar T_f= 340 K. În acest caz, din ecuația (27), rezultă :

$$r_i = r_0 = \frac{(26,568/7,096) - 1}{(26,568/7,096)\ (562,20/492,78) - 1} = 0,8388 = 83,88\ \%$$

În ceea ce privește gradul final de umplere r_f a cazanului, acesta se calculează cu relația (36):

$$r_f = 0,8388 \cdot \frac{562,20}{492,78} = 0,9569 = 95,69\ (21\%$$

Dacă se dorește calculul acelui grad inițial de umplere r_i care, prin creșterea temperaturii de la T_i la T_f, duce la condensarea totală a vaporilor inițiali, iar în final tot volumul cazanului va fi plin numai cu lichid, se apelează la relațiile (30) și (35).

$$r_i = \frac{492,78}{562,20} = 0,8765 = 87,65\ \%$$

respectiv:

$$r_i = \frac{492,78-7,096}{562,20-(7,096)} = 0,8749 = 87,49\%$$

Deci, pentru a se asigura un transport maxim de izobutan, evitându-se situația critică corespunzătoare lui $r_f = 100\%$, este necesar ca r_i să fie mai mic decât 87,49%.

Calculul în cazul amoniacului

Parametrii de stare în cazul amoniacului sunt prezentați în tabelul 3.

Tabelul 3

VALORILE P, T, ρ_L și ρ_V PENTRU AMONIAC [1]

P,ata	T, K	ρ_L, kg/m^3	ρ_V, kg/m^3
7,652	290	613,7	6,06
10,485	300	598,8	8,23
14,063	310	583,4	11,00
18,49	320	567,0	14,48
23,90	330	549,8	18,89
30,42	340	531,4	24,42
38,19	350	511,4	31,46
47,40	360	489,5	40,54

Se consideră $T_i = 290$ K iar $T_f = 340$ K. În acest caz, din ecuația (27), rezultă:

$$r_i = r_0 = \frac{(42,24/6,60)-1}{(42,24/6,60)(36,7/35,4)-1} = 0,928 = 28,29\ \%$$

În ceea ce privește gradul de umplere final r_f al cazanului acesta se calculează cu relația (36):

$$r_f = 0,8292 \cdot \frac{613,7}{531,4} = 0,9576 = 95,76\ \%$$

Dacă se dorește calculul acelui grad inițial de umplere r_i care, prin creșterea temperaturii de la T_i la T_f, duce la condensarea totală a vaporilor inițiali simultan cu umplerea totală cu lichid a cazanului, se apelează la relațiile (30) și (35):

$$r_i = \frac{531,4}{613,7} = 0,8959 = 86,59\ \%$$

respectiv:

$$r_i = \frac{531,4 - 6,06}{613,7 - (6,6)} = 0,8645 = 86,45\ \%$$

Deci, pentru a se asigura un transport maxim de NH_3 evitându-se cazul corespunzător situației $r_f = 100\%$ este necesar ca r_i să fie mai mic de 86,45%.

Concluzii

1. S-a prezentat importanța gradului inițial de umplere a cazanelor de transport și a rezervoarelor de depozitare în cazul gazelor lichefiate.

2. S-a prezentat efectul gradului inițial de umplere a recipientului de gaz lichefiat în cazul creșterii temperaturii de la o valoare inițială T_i la o valoare T_f când $T_f > T_i$. S-a arătat că la creșterea temperaturii respective se disting patru cazuri în funcție de gradul inițial de umplere r_i:

a. Când gradul inițial de umplere r_i este mai mic de o valoare oarecare r_o specifică fiecărui gaz lichefiat, prin creșterea temperaturii de la o valoare T_i la o valoare T_f are loc creșterea corespunzătoare a volumului de lichid ca urmare a scăderii densității acestuia simultan cu o vaporizare parțială a lichidului inițial;

b. Când gradul inițial de umplere r_i este mai mare decât valoarea r_o, prin creșterea temperaturii are loc creșterea corespunzătoare a volumului de lichid ca urmare a scăderii densității acestuia, simultan cu o condensare parțială a vaporilor inițiali care duce suplimentar la creșterea volumului de lichid;

c. Când gradul inițial de umplere ri este egal cu valoarea r_o, prin creșterea temperaturii are loc creșterea corespunzătoare a volumului de lichid ca urmare a scăderii densității acestuia, dar nu are loc nici o condensare parțială netă din vaporii inițiali și nici o vaporizare parțială netă din lichidul inițial.

d. Când recipientul se umple până la o valoare inițială r_i mai mare decât o anume valoare r_o, există posibilitatea ca prin creșterea temperaturii vaporii inițiali să condenseze total, iar întregul volum al recipientului să fie plin cu lichid.

3. S-a dedus o relație pentru calculul gradului inițial de umplere $r_i = r_o$ și o relație pentru calculul acelui grad inițial de umplere r_i care, prin creșterea temperaturii de la T_i la T_f, duce la condensarea totală a vaporilor inițiali, simultan cu umplerea totală a recipientului cu lichid.

4. În final s-au prezentat trei aplicații ale relațiilor respective, pentru trei gaze lichefiate: propan, izobutan și amoniac.

Bibliografie

1. VARGAFTIK, B.N., Spravocinik po teplofiziceskim svoistvam gazov i jidkostei, Gosudarstvennoe Izdatelstvo Fizico-Matematiceskoi Literaturî, Moscova, 1963
2. STEPHAN, K. și HILDWELN, H., Recommended Data of Selected Compounds and Binary Mixtures, Chemistry Data Series, Published by DECHEMA, IV, Parts 1+2

Intrat în redacție: 6 III 1997

CONSTANTIN DAN TACĂ

Observații cu privire la optimizarea constructivă a reactoarelor pentru realizarea suspensiilor

C.Z.: 66.023

This paper proposes a new spherical reactor type, used in getting solid particles - suspensions.
The experimental determinations evidentiated its superior performances, as compared to the classical, flat bottomed, cylindrical reactor.

Reactoarele destinate realizării suspensiilor de particule solide au constituit obiect de studiu pentru mulți cercetători, fiind propuse diferite soluții constructive atât în ceea ce privește forma recipientelor, cât și tipurile amestecătoarelor folosite.

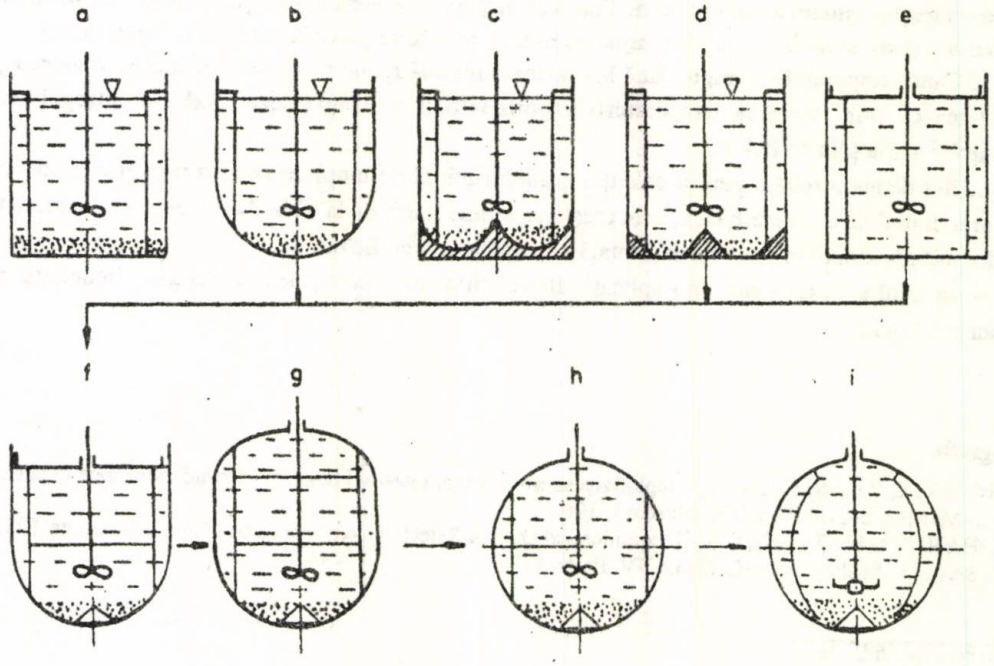


Fig. 1. Variante constructive ale reactoarelor pentru realizarea suspensiilor de particule solide

Datorită simplității sale, cel mai frecvent recipient întâlnit este recipientul cilindric cu fundul plat, cu șicane radiale (fig. 1a). Din nefericire randamentul acestui tip de utilaj este scăzut deoarece sub amestecător și la îmbinarea dintre fund și perete există zone de stagnare a particulelor solide nesuspendate, datorită curenților din buclele de recirculație induse (fig. 2).

Dr. ing. CONSTANTIN TACĂ, Universitatea Politehnica București, Facultatea de Inginerie Mecanică

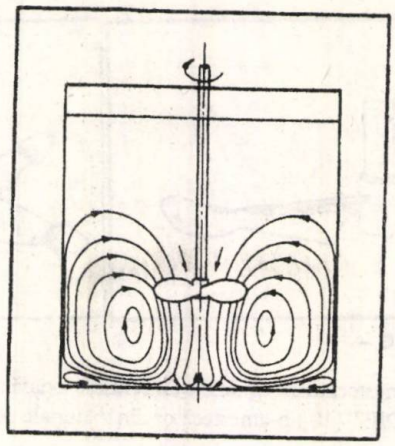


Fig. 2. Spectrul de curgere al unui amestecător cu refulare axială descendentă, într-un recipient cilindric cu fundul plat, cu șicane laterale

Nagata [1] propune folosirea recipientelor cilindrice cu fundul semisferic (fig. 1b), mizând, probabil, pe o îmbunătățire a performanțelor acestor reactoare în urma eliminării discontinuității profilului la joncțiunea fund-perete.

Studiind funcționarea cristalizatoarelor cu sisteme de agitare mecanică, Bourne și Zabelka [2] au propus un reactor cu fundul profilat (fig. 1c) a cărui formă corespunde spectrului de curgere creat de un amestecător cu descărcare axială descendentă, asigurând o antrenare bună a particulelor solide.

Reluând aceeași problemă, Chudacek [3] arată însă că un astfel de reactor va ridica, desigur, probleme de realizare și va căpăta cu greu acceptarea în practică. În consecință el propune o variantă mai simplă, dar cu performanțe comparabile, și anume, recipientul cilindric cu con central și cu inel colțar (fig. 1 d). Acest tip de amenajare se poate realiza cu ușurință și, în plus, se poate adapta la recipientele cu fundul plat ce se află deja în funcțiune.

Medek și Fort [4] au introdus un element de originalitate propunând folosirea recipientelor cilindrice umplute complet, prevăzute cu capac (fig.1.e). Cu toate că această soluție constructivă nu a fost menționată în legătură cu procesul de realizare a suspensiilor, a fost reținută totuși, datorită unor avantaje semnalate de autori: puterea necesară nu este mai mare decât în cazul unui recipient cilindric deschis, iar numărul de pompare al aceluiași amestecător crește cu aproximativ 10%, probabil datorită uniformizării spectrului de curgere la partea superioară a recipientului.

Dintre soluțiile constructive prezentate mai sus se pot alege pentru o analiză ulterioară variantele b, d și e din a căror combinare rezultă varianta f: recipient cilindric plin, cu fundul semisferic, cu capac plan și cu con central. Față de varianta a, această soluție are avantajul unui fund care asigură condiții bune pentru realizarea suspensiilor, precum și un număr de pompare mai mare; ambele avantaje menționate ar trebui să ducă la scăderea turației de suspendare a particulelor solide.

Varianta f poate fi la rândul său îmbunătățită prin înlocuirea capacului plan cu un capac bombat pentru evitarea colțurilor de la îmbinarea capac-perete (fig. 1 g).

Dacă renunțăm la zona cilindrică și înlocuim capacul bombat cu unul semisferic, eliminând astfel toate discontinuitățile de contur, ajungem la varianta prezentată în figura 1.h: recipient sferic plin, cu șicane radiale și con central. Desigur că forma și dimensiunile optime ale amenajărilor interioare (șicane, con central) rezultă doar în urma unor cercetări experimentale, putând să constituie o interesantă direcție de aprofundare.

În ceea ce privește amestecătoarele folosite în cadrul proceselor de suspendare a particulelor solide, în toate lucrările dedicate acestui subiect este evidențiată superioritatea amestecătoarelor de refulare axială descendentă față de cele cu refulare axială ascendentă sau cu refulare radială [5,6]. Dintre amestecătoarele cu refulare axială descendentă cele mai bune rezultate sunt menționate în legătură cu amestecătoarele tip elice, dar, în același timp, este subliniată dificultatea realizării unor astfel de amestecătoare. Din acest motiv s-au făcut cercetări care au avut ca obiectiv înlocuirea amestecătorului tip elice cu amestecătoare mai simple din punct de vedere constructiv, dar cu rezultate comparabile. Dintre acestea se pot aminti amestecătoarele cu șase brațe înclinate la 45°, precum și amestecătoarele propuse de Medek ș.a. [7].

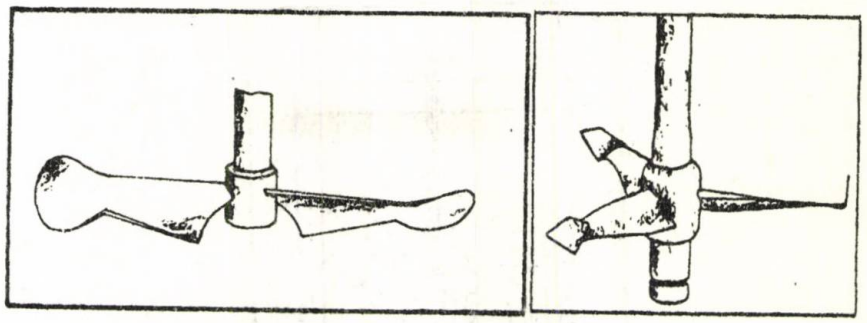


Fig. 3. Amestecătoare cu debite de refulare axială ridicate:
a-EKATO-ISOJET [10]; b-amestecător din materiale compozite [9]

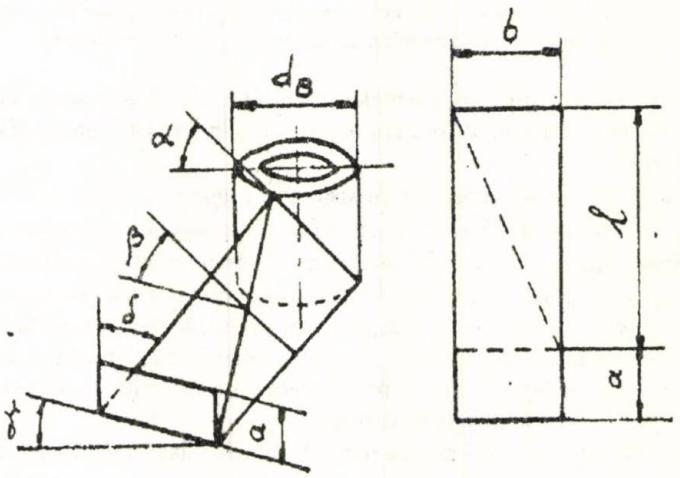


Fig. 4. Noul tip de amestecător propus pentru realizarea suspensiilor de particule solide:
a-vedere; b-desfășurata brațului

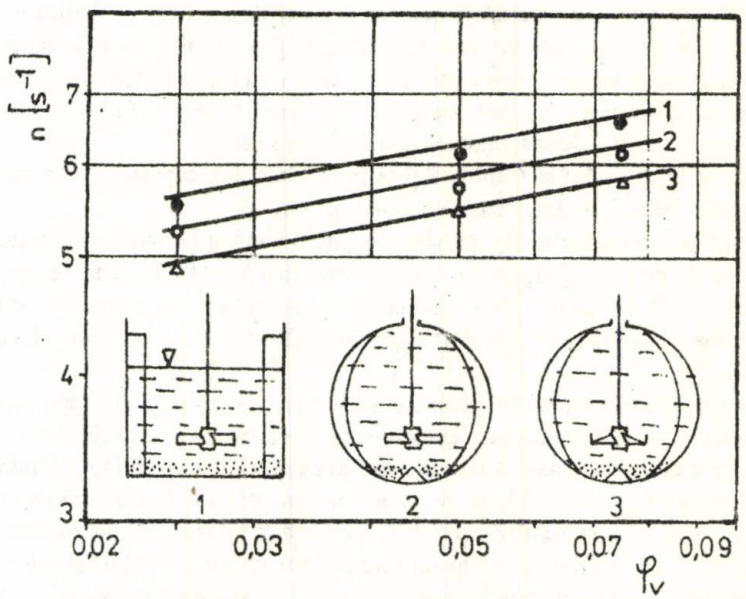


Fig. 5. Dependența dintre turația de suspendare completă, *n*, și concentrația fazei solide, φ_v, pentru diferite tipuri de reactoare [11]

În același context trebuie amintit că numeroși cercetători și-au dirijat eforturile spre descoperirea unor soluții constructive care să ducă la mărirea debitului axial și, în același timp, la micșorarea celui radial. Astfel, au fost propuse: amestecătorul EKATO-ISOJET (fig. 3a), amestecătorul cu vârfurile brațelor verticale, din materiale compozite (fig. 3b) și amestecătorul cu șase brațe înclinate la 45° prevăzut cu inel circumferențial [8]. Conform datelor publicate, aceste amestecătoare asigură o majorare a debitului axial cu valori cuprinse între 10 și 30%.

Pe baza constatărilor prezentate mai sus s-a putut propune [11] un nou tip de amestecător destinat realizării suspensiilor de particule solide (fig. 4). Este vorba de un amestecător cu patru brațe îndoite pe diagonală, prevăzut cu porțiuni verticale la vârfurile brațelor. Acest amestecător întrunește, teoretic, cele două condiții de bază discutate anterior: simplitate constructivă și randament ridicat.

Pentru a trece de la supoziție la certitudine, s-au efectuat cercetări experimentale care au vizat aflarea turației de suspendare completă pentru următoarele trei variante constructive de reactoare:

1 - recipient cilindric cu fundul plat, cu patru șicane radiale, cu amestecător cu șase brațe înclinate la 45°;

2 - recipient sferic plin, cu trei șicane radiale și cu con central, prevăzut cu un amestecător cu șase brațe înclinate la 45°;

3 - recipient sferic plin, cu trei șicane radiale și cu con central, prevăzut cu noul tip de amestecător prezentat în figura 4.

Datele experimentale prezentate în figura 5 arată că turația de suspendare completă obținută utilizând varianta 3 este mai mică decât în cazul folosirii variantelor 1 și 2 cu aproximativ 10 și respectiv 4%. Dacă se are în vedere că puterea necesară amestecării este proporțională cu turația la puterea a treia, se poate conta deci pe o reducere apreciabilă a energiei consumate.

Aceste observații confirmă presupunerile inițiale și justifică cercetarea aprofundată a problemei folosirii recipientelor sferice în instalațiile industriilor de proces [12-16].

Bibliografie

1. NEGATA, S., Mixing. Principles and Application, John Wiley and Sons, 1975, New York
2. BOURNE, J.R. și ZABELKA, M., Chem. Eng. Sci., **35**, 1980, p. 533
3. CHUDACEK, M.W., Chem. Eng., oct., 1, 1984, p. 79
4. MEDEK, J. și FORT, I., Int. Congress CHISA, Praga, 1993
5. RAGHAV RAO, K.S.M.S. și JOSHI, J.B., Chem. Eng. J., **39**, 1988, p. 111
6. CHUDACEK, M.W., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., **3**, 1985, p. 858
7. MEDEK, J. ș.a., Chem. Prum., **40**, 1990, p. 236
8. MEDEK, J. și FORT, I., Coll. Czech. Chem. Commun., **44**, 1979, p. 3077
9. OLDSHUE, J.Y., Chem. Eng. Progress, **85**, 1989, p. 33
10. *** EKATO - Information, **22**, 1994
11. TACĂ, C.D., Teză de doctorat, Universitatea Politehnica, București, 1996
12. JINESCU, V.V., Utilaj tehnologic pentru industrii de proces, **4**, Ed. Tehnică, București, 1989
13. TACĂ, C.D., JINESCU, C. și MUNTEANU, O., Rev. Chim. (București), **45**, nr. 8, 1994, p. 720
14. TACĂ, C.D. și JINESCU, C., Rev. Chim. (București), **44**, nr. 4, 1993, p. 363
15. TACĂ, C.D., Rev. Chim. (București), **48**, nr. 1, 1997, p. 53
16. TACĂ, C.D., Rev. Chim. (București), **48**, nr. 4, 1997, p. 352

Intrat în redacție: 11 III 1997

VALERIU V. JINESCU

Suprapunerea efectelor solicitărilor electrice și mecanice

C.Z.: 531: 620. 93

The principle of critical energy is applied to the superposition of mechanical and electrical actions. The total action effect is obtained as a sum of participations (nondimensional size). The total participation is the sum of the mechanical (due to mechanical tensions and due to vibration) and electrical participations. One takes into account the mechanical and electrical behaviour of the matter involved, as well as the time of electrical action. The paper ends with some numerical examples.

Participația totală în raport cu starea critică

Într-o seamă de cazuri practice, conductoarele parcurse de curent electric sunt solicitate și de tensiuni mecanice. În acest caz, efectul total se obține prin suprapunerea efectelor solicitărilor, electrică și mecanică. În cele ce urmează se propune o metodă de rezolvare a acestei suprapuneri de efecte prin utilizarea principiului energiei critice [1].

Participația totală

Se analizează conductorul din punct de vedere al rezistenței sale mecanice la grupul de solicitări. În acest caz, starea critică corespunde atingerii valorii critice a energiei specifice acumulate în materialul conductorului.

Participația totală în sensul atingerii valorii critice este:

$$P_T = P(\sigma,\tau) + P(\omega) + P(U) \tag{1}$$

în care:

- $P(\sigma,\tau)$ este participația tensiunii mecanice (σ și/sau τ) care se calculează cu una dintre relațiile stabilite în lucrările anterioare.
  De exemplu, dacă conductorul este solicitat static cu tensiuni σ și/sau τ se utilizează relațiile din [2], iar dacă este solicitat la oboseală cu tensiuni σ și τ, se utilizează una dintre relațiile stabilite în [3]. Solicitarea cu tensiuni mecanice poate fi determinată de încovoierea unui conductor sub greutate proprie sau/și unor mase adiționale, de sarcinile seismice sau eoliene sau de rotirea unui conductor cu viteza unghiulară ω etc.;
- $P(\omega)$ - participația la vibrație; ea se introduce în relația (1 numai atunci când există factori perturbatori care pot excita vibrații ale conductorului.
- $P(U)$ - participația determinată de trecerea curentului electric prin conductor. Aceasta va fi determinată în continuare.

Starea critică se atinge atunci când este îndeplinită condiția:

$$P_T = P'_{cr} \tag{2}$$

în care:

$$P_{cr} \leq 1$$

Prof. dr. ing. VALERIU V. JINESCU, Universitatea Politehnica București, Facultatea de Inginerie Mecanică

b) Participația la atingerea stării critice determinate de trecerea curentului electric prin conductor

Conform definiției:

$$P(U) = \frac{E(U)}{E_{cr}(U)} \tag{3}$$

în care $E(U)$ este energia acumulată în material (în sensul atingerii stării critice) datorită tensiunii electrice U, iar $E_{cr}(U)$ este valoarea critică a lui $E(U)$, la atingerea căreia conductorul se distruge.

Se consideră comportarea materialului conductorului la trecerea curentului electric I, dată de legea funcție de putere:

$$U = M_R \cdot I^m \tag{4}$$

în care M_R și m sunt constante independente de U și I. În cazul particular cu m=1, $M_R = R$ unde R este rezistența electrică a conductorului, se obține legea lui Ohm:

$$U = R \cdot I \tag{5}$$

Energia electrică disipată pe un conductor (sau rezistor) prin trecerea curentului electric I, pe o durată t, are expresia cunoscută:

$$E(U) = U \cdot I \cdot t \tag{6}$$

care, împreună cu relația (4), duce la:

$$E(U) = M_R \cdot I^{m+1} \cdot t$$

sau:

$$E(U) = \frac{U^{\frac{1}{m}+1} \cdot t}{M_R^{1/m}} \tag{7}$$

Energia electrică critică pentru durata t, corespunde unei valori critice I_{cr} și respectiv U_{cr} ale intensității curentului și respectiv tensiunii electrice care distrug conductorul.

Energia electrică critică se calculează cu relațiile (7), obținându-se:

$$E_{cr}(U) = M_R \cdot I_{cr}^{m+1} \cdot t$$

sau

$$E_{cr}(U) = \frac{U_{cr}^{\frac{1}{m}+1} \cdot t}{M_R^{1/m}} \tag{8}$$

Din relațiile (3); (7) și (8) rezultă:

$$P(U) = \left(\frac{U}{U_{cr}}\right)^{\frac{1}{m}+1} \tag{9.1}$$

Dacă durata t, a acțiunii tensiunii efective U este diferită de durata t_{cr}, a acțiunii tensiunii critice U_{cr}, atunci:

$$P(U) = \left(\frac{U}{U_{cr}}\right)^{\frac{1}{m}+1} \cdot \frac{t}{t_{cr}} \tag{9.2}$$

Valoarea exponentului 1/m depinde de viteza de variație a lui U sau I. Exponentul $\alpha = \frac{1}{m} + 1$ poate lua (în funcție de comportarea materialului la trecerea curentului electric (relația 4) și de viteza de variație a lui U sau I de la zero la valoarea sa efectivă) una dintre valorile:

$$\alpha = \begin{cases} 2, & \text{pentru materialele cu comportare liniar-elastică solicitate static sau cvasistatic;} \\ 1, & \text{pentru materialele cu comportare de corp rigid sau pentru orice comportare în cazul solicitării prin șoc;} \\ \frac{1}{n}+1, & \text{pentru materialele cu comportare neliniar-elastică solicitate static sau cvasistatic;} \\ \frac{1}{2n}+1, & \text{pentru materialele cu comportare neliniar-elastică solicitate rapid.} \end{cases}$$

Se constată că în cazul unui șoc de tensiune electrică $\frac{1}{m} = 0$ astfel încât,

$$P(U) = \frac{U}{U_{cr}} \tag{10}$$

este substanțial mai mare decât $P(U)$ calculat pentru creștere lentă (cvasistatică) a tensiunii electrice de la zero la valoarea sa efectivă, când P(U) rezultă din relația (9) în care $m \neq 0$ și $\frac{1}{m}+1>1$, având în vedere faptul că raportul tensiunilor electrice este subunitar.

Aceasta arată efectul nefavorabil al șocului de tensiune electrică.

La solicitare rapidă:

$$P(U) = \left(\frac{U}{U_{cr}}\right)^{\frac{1}{2m}+1} \tag{11}$$

deci o situație mai avantajoasă decât la șocul electric, dar mai nefavorabilă în comparație cu creșterea lentă a tensiunii. La aparatele de comutație cu acționare rapidă, în perioada regimului tranzitoriu, acțiunile externe asupra elementelor acționate pot avea efect de șoc sau de solicitare rapidă.

În cazul comportării materialului conform legii lui Ohm, în relațiile (9.1), (9.2) și (11) se înlocuiește m=1. Relația (10) rămâne neschimbată.

Participația totală în raport cu starea admisibilă, determinată de trecerea curentului electric prin conductor

Dacă se pune problema ca în funcționare conductorul să nu depășească o anumită stare admisibilă, atunci se calculează participația în raport cu această stare, cu relația:

$$P^*(U) = \left(\frac{U}{U_{ad}}\right)^{\frac{1}{m}+1} \tag{12}$$

în care $U_{ad} = \frac{U_{cr}}{c_U}$, c_U este coeficientul de siguranță în raport cu tensiunea electrică critică.

Participația totală în raport su starea admisibilă

Aceasta se calculează cu o relație similară cu (1) și anume:

$$P^*_T = P^*(\sigma,\tau) + P^*(\omega) + P^*(U) \tag{13}$$

în care $P^*(\sigma,\tau)$ se calculează cu relațiile corespunzătoare din lucrările [2,3], iar $P^*(\omega)$ are expresia:

$$P^*(\omega) = \left(\frac{\omega}{\omega_{ad,0}}\right)^2 + \sum_i \left(\frac{\omega}{\omega_{ad,i}}\right)^2 \cdot \delta_i \tag{14}$$

în care $\omega_{ad,0} = \frac{\omega_{cr,0}}{c_\omega}$, $\omega_{ad,i} = \frac{\omega_{cr,i}}{c_\omega}$, iar c_ω este coeficientul de siguranță față de pulsația proprie a conductorului considerat: $\omega_{cr,o}$ - pulsația proprie (critică) datorită masei proprii a structurii, $\omega_{cr,i}$ - pulsația proprie datorită masei concentrate m_i.

Condiția de admisibilitate a stării de solicitare electromecanică este dată de relația:

$$P^*_T < P_a \tag{15}$$

unde $P_a = 1$.

Exemple de calcul

Exemplul 1. O spiră curbilinie este supusă mișcării de rotație cu viteza unghiulară $\omega = 50s^{-1}$. Ea este parcursă de un curent electric I determinat de o tensiune U = 300 V. Aceasta poate fi aplicată lent, rapid sau prin șoc. Se cunosc: m=1, σ_{cr} = 48 MPa, iar P_{cr} = 0,95. Să se stabilească dacă conductorul rezistă la solicitările cărora le este supus știind că $\omega_{cr} = 117\ s^{-1}$.

Rezolvarea problemei se face cu utilizarea relației generale (1) în care:

$$P(\sigma,\tau) = \left(\frac{\sigma}{\sigma_{cr}}\right)^{\frac{1}{m}+1} = \left(\frac{31}{48}\right)^2 = 0,4171$$

$$P(\omega) = \left(\frac{\omega}{\omega_{cr}}\right)^2 = \left(\frac{50}{117}\right)^2 = 0,18263$$

$$P(U) = \begin{cases} \left(\frac{U}{U_{cr}}\right)^{\frac{1}{m}+1} = \left(\frac{300}{650}\right)^2 = 0,2130 \text{ , la aplicarea lentă a tensiunii electrice;} \\ \left(\frac{U}{U_{cr}}\right)^{\frac{1}{2m}+1} = \left(\frac{300}{650}\right)^{1,5} = 0,3136 \text{ , la aplicarea rapidă a tensiunii electrice;} \\ \frac{U}{U_{cr}} = \frac{300}{650} = 0,46154 \text{ , la aplicarea prin șoc a tensiunii electrice.} \end{cases}$$

Participația totală în cele trei cazuri:

-la aplicarea lentă (cvasistatică) a tensiunii electrice:

$$P'_T = 0,4171 + 0,18263 + 0,2130 = 0,81273$$

de unde rezultă că $P'_T < P'_{cr} = 0,95$;

-la aplicarea rapidă a tensiunii electrice:

$$P''_T = 0,4171 + 0,18263 + 0,3136 = 0,9133$$

de unde rezultă că $P'_T < P'_{cr} = 0,95$;

-la aplicarea prin șoc a tensiunii electrice

$$P'''_T = 0,4171 + 0,18263 + 0,46154 = 1,0613$$

ceea ce înseamnă că $P'''_T > P'_{cr} = 0,95$. Deci conductorul în condiții de șoc electrice este distrus.

Exemplul 2. Se consideră un conductor solicitat cvasistatic cu tensiunea electrică U și temperatura mecanică σ. Materialul conductorului se caracterizează prin n=1; m=1 (comportare liniară) și $P_{cr} = 1$. Să se stabilească corelația dintre σ și U dacă $t \neq t_{cr}$.

Din relația generală (1) se obține:

$$P_T = P(\sigma) + P(U)$$

care, după înlocuiri, ținând seama de relația (9.2) devine:

$$\left(\frac{\sigma}{\sigma_{cr}}\right)^2 + \left(\frac{U}{U_{cr}}\right)^2 \cdot \frac{t}{t_{cr}} = 1$$

Relația anterioară se reprezintă grafic (fig. 1). Se constată că la o valoare dată a raportului σ/σ_{cr} cu cât t/t_{cr} este mai mare cu atât U/U_{cr} devine mai mic.

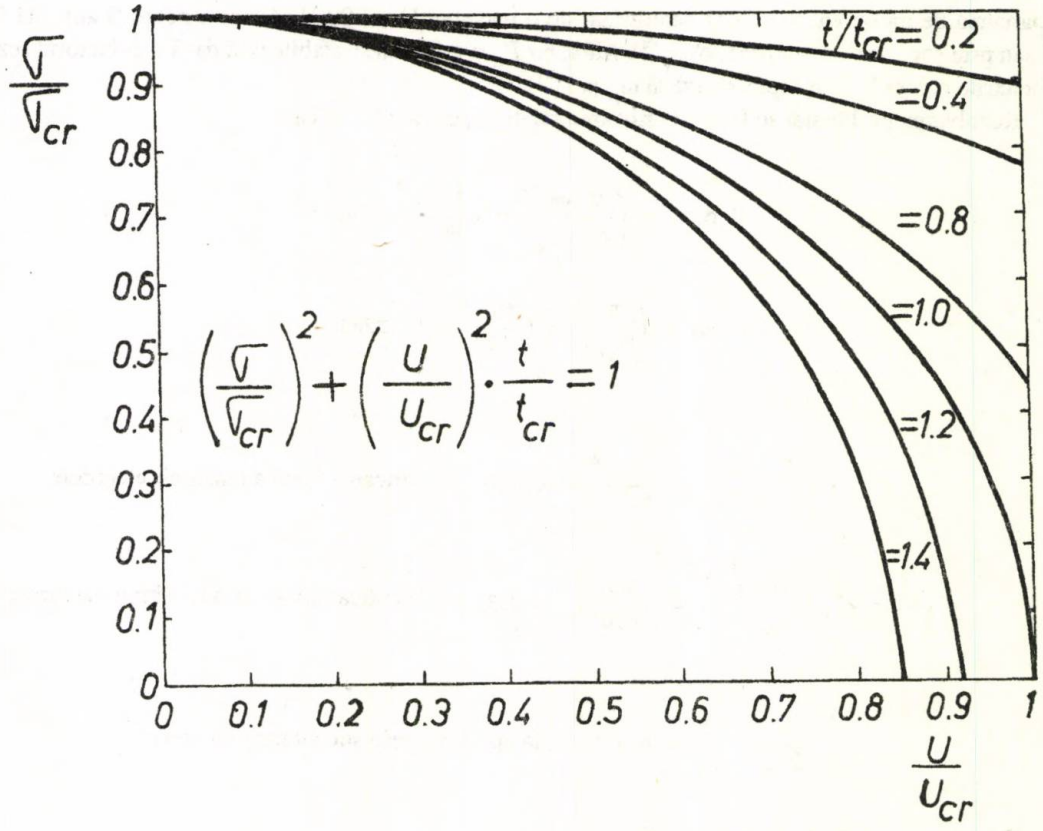


Fig. 1. Dependența dintre σ/σ_{cr} și U/U_{cr} pentru diverse valori t/t_{cr}

Pentru o valoare dată a lui t/t_{cr}, punctele de sub curbă, corespund unei stări necritice, punctele de pe curbă corespund stării critice, iar punctele de deasupra curbei corespund depășirii stării critice.

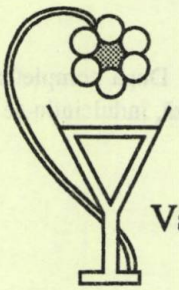
Dacă σ_{cr} se înlocuiește cu σ_{ad} și U_{cr} cu U_{ad}, atunci curbele din figura 1 corespund atingerii stării admisibile.

Bibliografie

1. JINESCU, V.V., Rev. Chim. (București), **35**, nr. 9, 1984, p. 858
2. JINESCU, V.V., Rev. Chim. (București), **41**, nr. 5-6, 1990, p. 409; nr. 7-8, 1990, p. 541
3. JINESCU, V.V., Rev. Chim. (București), **40**, nr. 1, 1989, p. 67; nr. 7, 1989, p. 622

Intrat în redacție: 17 XII 1996

ÎN ATENȚIA DUMNEAVOASTRĂ



S.C. HOMEOTERAPIE FITOTERAPIE GALENICE S.A.

Str. Intrarea Serelor nr. 2A, sector 4, București
TEL.: 6365904-6363135-3122022
TEL.: 6181434 FAX: 6752808

Vă recomandă noul său produs:

❖ *REDIGEST* ❖

exclusiv natural, conținând armurariu și cuticulă de pipotă, desăvârșit complement alimentar la hrana noastră zilnică, substituent polienzimatic, indicat în:

- **gastrite, duodenite, colite, colicistite;**
- **ulcer gastroduodenal;**
- **tulburări litiazice biliare și renale;**
- **hepatite, ciroze, stări inflamatorii ale ficatului;**
- **alimentații necorespunzătoare;**
- **suferințe și disconfort asociate cu aciditate, acreală sau gust metalic, arsuri, dureri abdominale, balonări, crampe, diaree, constipație, alergii alimentare.**

Rostopasca (Chelidonium majus)

I. Tratamente fitoterapeutice

Formule complexe

Datorită conținutului de principii active care determină gradul ei de utilizare în tratarea diverselor maladii sub formă de formule simple, rostopasca participă și la constituirea de formule complexe care constau în amestecuri de plante astfel asociate încât acțiunea lor farmacologică să poată fi potențată sau să poată fi extinsă ca arie de folosire.

În acest sens se pot evidenția o serie de formule complexe utilizate în tratarea diferitelor boli.

1 - Tuse seacă spastică (iritativă)

a) Rp. - Rostopască (Herba Chelidonii) 10 g
- Fructe de fenicul (Fructus Foeniculi) 20 g
- Petale de mac de câmp (Flores Rhocadas) 30 g
- Talpa gâștii (Herba Leonuri) 40 g

infuzie obținută din o lingură de amestec, din plantele de mai sus, la o cană de apă

se ia în reprize, câte 3 linguri la interval de 2 h, totalizând în final maximum 2 căni pe zi.

b) Rp - Rostopască (Herba Chelidonii) 50 g
- Cimbru de grădină (Satureja hartensis) 50 g
- Scai vânăt (Eringium planum) 50 g
- Anason (Fructus Anisi vulgaris) 50 g
- Roua cerului (Drosera rotundifolia) 50 g

infuzie obținută din o lingură de amestec din plantele mai sus înscrise, la o cană de apă clocotită, care se lasă acoperită circa 20 min.

se beau maximum 2 căni pe zi în mai multe reprize.

Infuzia poate fi utilizată și în cazul emfizemului pulmonar, când e asociat cu bronșită.

2. Bronșită cronică
- Rostopască (Herba Chelidonii) 15 g
- Cimbru (Herba Satureja) 15 g

- Frunze de pătlagină (Folium Plantagiuis) 15 g
- Rădăcină de iarbă mare (Radix Inulae) 15 g
- Rădăcină de ciubotica cucului (Radix Primulae) 15 g

decoct obținut din o lingură amestec, din plantele indicate, la o cană de apă. După completarea volumului de apă pierdut prin evaporare, se lasă acoperit în repaus 20 min și se filtrează, îndulcindu-se cu miere, la nevoie.

se beau 2-3 căni pe zi. Cura se poate prelungi până la vindecarea bronșitei.

3 - Hepatită cronică
- Rostopască (Herba Chelidonii) 10 g
- Flori de coada șoricelului (Flores Millefolii) 15 g
- Sunătoare (Herba Hyperici) 25 g
- Cimbrișor (Herba Serpylii) 25 g
- Sulfină (Herba Meliloti) 25 g

infuzia obținută din o linguriță de amestec din plantele specificate, la o cană de apă

se beau 2 căni pe zi, călduțe și îndulcite cu miere, la nevoie. Are un efect decongestiv.

4 - Dischinezie biliară

a) Rp - Rostopască (Herba Chelodonii) 10 g
- Turiță mare (Herba Agrimoniae) 10 g
- Coajă de crușin (Cortex Frangulae) 10 g
- Mentă (Folium Menthae 20 g
- Roiniță (Folium Melissae) 20 g
- Coada șoricelului (Herba Millefolii) 30 g

infuzie obținută din o lingură de amestec din plantele de mai sus la o cană de apă

se bea porționat în două jumătăți, din care una dimineața pe stomacul gol iar cealaltă seara la culcare. În caz de nevoie tratamentul se repetă zilnic până la o cană.

b) - Rostopască (Herba Chelidonii) 10 g
- Anghinară (Folium Cynarae) 40 g
- Coada șoricelului (Herba Millefolii) 40 g

obținerea și utilizarea infuziei se face corespunzător punct 4 a)

5 - Dischinezii biliare și hepato-colicistite cronice

Rp - Rostopască (Herba Chelidonii) 20 g
- Sunătoare (Herba Hyperici) 30 g
- Talpa gâștii (Herba Leonuri) 30 g
- Rădăcină de ghințură (Rodix Gentianae) 15 g
- Fructe de fenicul (Fructus Foeniculii) 5 g

La 1 litru de apă clocotită se adaugă 2 linguri amestec de plante, în care după răcire, se introduc 2 comprimate de aspirină și se lasă în repaus 24 h agitând din când în când.

Se filtrează și se păstrează la frigider, îndulcindu-se la nevoie cu 200 g miere

Se iau 12 linguri pe zi la intervale de o oră. După o săptămână se face o pauză de trei zile și tratamentul se reia timp de 2 luni dacă este necesar.

Bibliografie

1. PĂUN, E., Sănătatea Carpaților, Farmacia din cămară, Ed. F&Stil Commerce, București, 1995
2. CRISTIAN, N. și OPRESCU, D., Farmacia familiei, Ed. Trans-Pres Kraul S.R.L. București, 1995
3. GEICULESCU, V., Bioterapia, Ed. Moldova, Iași, 1994
4. VALNET, J., Tratamentul bolilor prin legume, fructe și cereale, Ed. Gramond Junior, București (ediția a 8-a), 1994
5. MOCANU, Ș., Farmacia naturii, Ed. Militară, București, 1993
6. BOJOR,O. și POPESCU,O., Miracolele terapeutice ale plantelor, Mică enciclopedie de fitoterapie, Ed.Edimpex-Speranța, București, 1993
7. TREBAN, M., Sănătate din farmacia Domnului, Ed. Hunga-Print, Budapesta, 1993
8. DUMITRU, E. și RĂDUCANU, D., Terapia naturistă, Ed. Științifică, București, 1992
9. CRĂCIUN, F., ALEXAN, M. și ALEXAN, C., Ghidul plantelor medicinale uzuale, Ed. Recoop, București, 1988
10. CHIRILĂ, P., Medicina naturistă, Mic tratat terapeutic, Ed. Medicală, București, 1987
11. BOJOR, O. și ALEXAN, M., Plantele medicinale de la A la Z, Ed. Recoop, București, 1984
12. RADU, A. și ANDRONESCU, E., Vademecum fitoterapeutic, Ed. Medicală, București, 1984
13. CONSTANTINESCU, G. și HAȚIEGANU, E., Plantele medicinale, Ed. Medicală, București, 1979
14. ALEXANDRIU-PEIULESCU, M. și POPESCU, H., Plante medicinale în terapia modernă, Ed. Ceres, București, 1978
15. CONSTANTINESCU, C., Plantele medicinale în apărarea sănătății, Ed. Recoop, București, 1971
16. BENIGNI, R., Pianti medicinale farmacologia e terapia, Invento de la Befa, Milano, 1964

Liliana Manea

ADRIANA BÂRSĂNESCU
ALEXANDRU DUCA

Caracterizarea dioxidului de mangan prin voltametrie ciclică

C.Z.: 541.451:546.712

The paper dealt with the manganese dioxide characterization, by correlating the cyclic voltammetry curve characteristics with the manganese dioxide chemical activity. Thus, the most active manganese dioxide products can be quickly selected in order to be used as depolarizing material in dry galvanic batteries. The redox stages were specified by comparing the shapes and characteristics of these voltammograms obtained with a manganese dioxide - carbon paste indicating electrode, or with a carbon paste one in manganese solution, without concentration and after oxidative concentration. The electrode surface coverage degree (i.e. active surface) was calculated and multi-layer films, of the 10^{-9} mol/sq·cm em order, were obtained.

Caracteristicile structurale, comportarea chimică şi electrochimică a oxizilor superiori, nestoichiometrici ai manganului, prezintă interes teoretic şi practic.

În literatura de specialitate se găsesc puține referințe bibliografice despre oxidarea şi reducerea produselor de dioxid de mangan, deşi studii referitoare la reducerea MnO_2 în electrolit alcalin au fost făcute încă din 1959 [1]. Prima treaptă în reducerea γ-MnO_2 în electrolit alcalin, implică încorporarea protonilor în celula elementară a MnO_2 [2], iar produsul de reducere formează soluții solide cu γ-MnO_2. McBreen [3] a găsit că Mn(II), format prin reducerea γ-MnO_2, a fost oxidat mai întâi la un amestec de γ-Mn_2O_3, β-MnOOH şi γ-MnOOH, iar la potențial ridicat, Mn(III) a fost oxidat la δ-MnO_2.

Alți autori consideră că prima treaptă a reducerii MnO_2 implică intermediari insolubili, iar al doilea pic al curentului de reducere se datorează trecerii Mn_3O_4 la $Mn(OH)_2$ [4].

Determinări voltametrice arată că oxidarea Mn(II) la Mn(IV), dintr-o soluție de Mn^{2+}(10^{-6}M), pe un electrod EC (grafit), folosind drept soluție de bază o soluție tampon amoniacală, are loc la un potențial E_p = 0,4 - 0,5 V, [5], în timp ce într-o soluție de $NaClO_4$, potențialul anodic atinge valoarea de +1,0V [6].

Studiul proceselor redox a fost făcut şi prin determinări polarografice, pe electrod picător de mercur [7].

În această lucrare se studiază, prin voltametrie ciclică, următoarele probleme:

1) corelarea activității chimice a dioxidului de mangan, cu caracteristicile curbelor de voltametrie ciclică;

2) compararea formelor şi caracteristicilor curbelor de voltametrie ciclică pentru MnO_2 obținute astfel:

a) cu un electrod pastă de cărbune-dioxid de mangan (EPC-MnO_2);

b) din soluție de mangan, fără concentrare şi după concentrare oxidativă pe EPC (electrod pastă de cărbune), pentru precizarea etapelor redox;

3) calcularea gradului de acoperire a suprafeței EPC, în cele două cazuri (2a şi 2b).

Dr. chim. ADRIANA BÂRSANESCU, Universitatea Al. I. Cuza, Iaşi, Facultatea de Chimie;
prof. dr. doc. ALEXANDRU DUCA, Universitatea Tehnică "Gh. Asachi" Iaşi, Facultatea de Chimie Industrială

Partea experimentală

Pentru determinări s-a folosit un polarograf tip OH-104, Radelkis, cu următoarele tipuri de electrozi:

1) electrod indicator - un electrod solid de construcție specială, electrod pastă de cărbune - dioxid de mangan;

2) electrod de referință - electrod de calomel saturat, ESC;

3) electrod auxiliar - fir de platină.

Electrodul de lucru, EPC-MnO_2, este construit dintr-un amestec intim de cărbune foarte pur (cărbune spectral), fin mojarat și MnO_2. Drept liant s-a folosit uleiul de parafină, inert din punct de vedere redox. Acest amestec, bine omogenizat, a fost introdus prin tasare, într-un tub cilindric din teflon.

Caracteriticile electrodului astfel realizat sunt următoarele:

- grosimea stratului EPC-MnO_2: 5-6 mm;
- diametrul: 3 mm;
- contact electric: sârmă din oțel, filetată la un capăt, pe o lungime de 15 mm.

Pentru construcția electrodului indicator s-au folosit probe de dioxid de mangan chimic (DMC) și electrochimic (DME), cu activități diferite, precum și material catodic provenit de la baterii galvanice uscate, noi și uzate.

Determinările s-au făcut folosind diverse soluții de bază, cum ar fi:

- soluții de acizi (HCl, CH_3COOH);
- soluții de hidroxizi (KOH, NaOH);
- soluții de săruri (NH_4Cl; NH_4NO_3, Na_2SO_4);
- soluții tampon (CH_3COOH/CH_3COONa, NH_4OH/NH_4Cl).

Pentru prepararea soluțiilor sau folosit substanțe pure iar pentru solubilizarea probelor și diluarea soluțiilor mai concentrate s-a folosit apă bidistilată. Deaerarea probelor s-a făcut cu azot (din tub) fără o purificare prealabilă prin barbotare timp de 10-15 min.

Rezultate și discuții

Alegerea condițiilor optime de înregistrare

a) Domeniul de potențial

Domeniul de potențial, în care se pot înregistra voltamogramele ciclice (nu au loc fenomene redox pe suprafața electrodului martor, EPC), este cuprins între -1,5 și +1,5 V; pentru o sensibilitate $S=16.10^{-7}$ Amperi/diviziune (A/div) și -1,0 și +1,0V, pentru $S=2.10^{-7}$ A/div.

b) Soluția de bază

Din punct de vedere practic prezintă interes NH_4Cl, componentul principal în electrolitul bateriilor uscate pe bază de dioxid de mangan. S-au folosit soluții diluate, respectiv 10^{-1}M, pentru care se pot evidenția clar fenomenele ce au loc la electozi.

Caracteristicile curentului anodic și catodic sunt prezentate în tabelul 1.

Voltamogramele prezintă forme diferite, în funcție de natura soluției de bază (fig. 1).

Tabelul 1

CARACTERISTICILE CURENTULUI ANODIC ȘI CATODIC, ÎN DIFERITE SOLUȚII DE BAZĂ, PENTRU EPC-MnO_2 ȘI VITEZA DE BALEIAJ, $v = 50$ mV/s

Nr. crt.	Soluția de bază	Picuri catodice		Picuri catodice		pH
		i_p, μA		i_p, μA		
1	HCl 0,1 M	-	-	0,4	-	1,0
2	CH_3COOH / CH_3COONa	-	4,48	2,7	-	4,7
3	NH_4Cl 0,1 M	3,92	-	-	2,2	4,6
4	NH_4Cl 1,0 M	4,32	-	0,9	1,4	4,1
5	Na_2SO_4 1,0 M	0,32	-	0,1	-	7,0

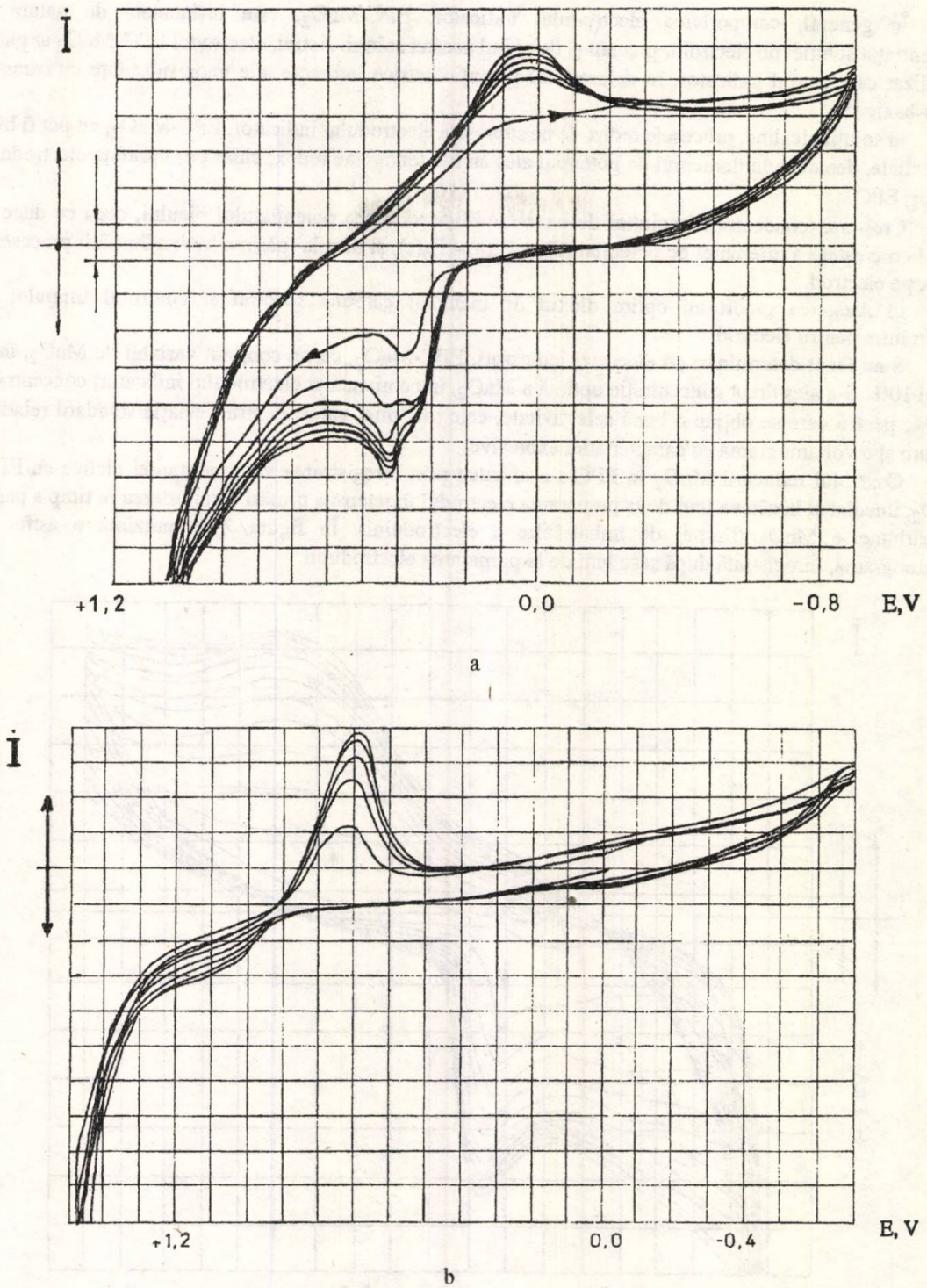


Fig. 1. Curbe de voltametrie ciclică pentru EPC-MnO_2 (DME-etalon), S=2.10^{-7} A/div.; v=50 mV/s; Soluții de bază: a-CH_3COOH 0,1 M; b-NH_4NO_3 0,1M

În general, comportarea electrodului indicator, EPC-MnO_2, este influențată de natura și concentrația soluției de electrolit, precum și de pH-ul acestei soluții. Astfel, electrodul EPC-MnO_2 ar putea fi utilizat ca electrod indicator, în determinări potențiometrice indirecte, ale unor substanțe cu caracter acido-bazic [8].

În soluții alcaline, procesele redox de pe suprafața electrodului indicator, EPC-MnO_2, nu pot fi bine evidențiate, deoarece în domeniul de potențial ales au loc fenomene redox, chiar pe suprafața electrodului martor, EPC.

Creșterea concentrației soluției de bază modifică valoarea potențialului picului, ceea ce duce în final la o creștere a diferenței de potențial $\Delta E = E_p(a) - E_p(c)$, și deci la mărirea ireversibilității proceselor redox pe electrod.

c) Alegerea raportului optim dioxid de mangan: cărbune spectral și controlul timpului de îmbătrânire pentru electrod

S-au făcut determinări cu electrozi indicatori, EPC-MnO_2, cu un conținut variabil de MnO_2, între 1% și 10%. S-a ales drept concentrație optimă a MnO_2, în componența electrodului indicator, concentrația de 3%, pentru care se obține o bună selectivitate, cele mai mici valori pentru deviația standard relativă, precum și o voltamogramă cu caracteristici expresive.

Controlul reducerii MnO_2 în EPC s-a efectuat prin înregistrarea voltamogramei ciclice cu EPC-MnO_2, imediat și la câteva luni de la prepararea electrodului, pentru a urmări comportarea în timp a pastei de cărbune + MnO_2 (timpul de îmbătrânire a electrodului). În figura 2 se prezintă o astfel de voltamogramă, înregistrată după șase luni de la prepararea electrodului.

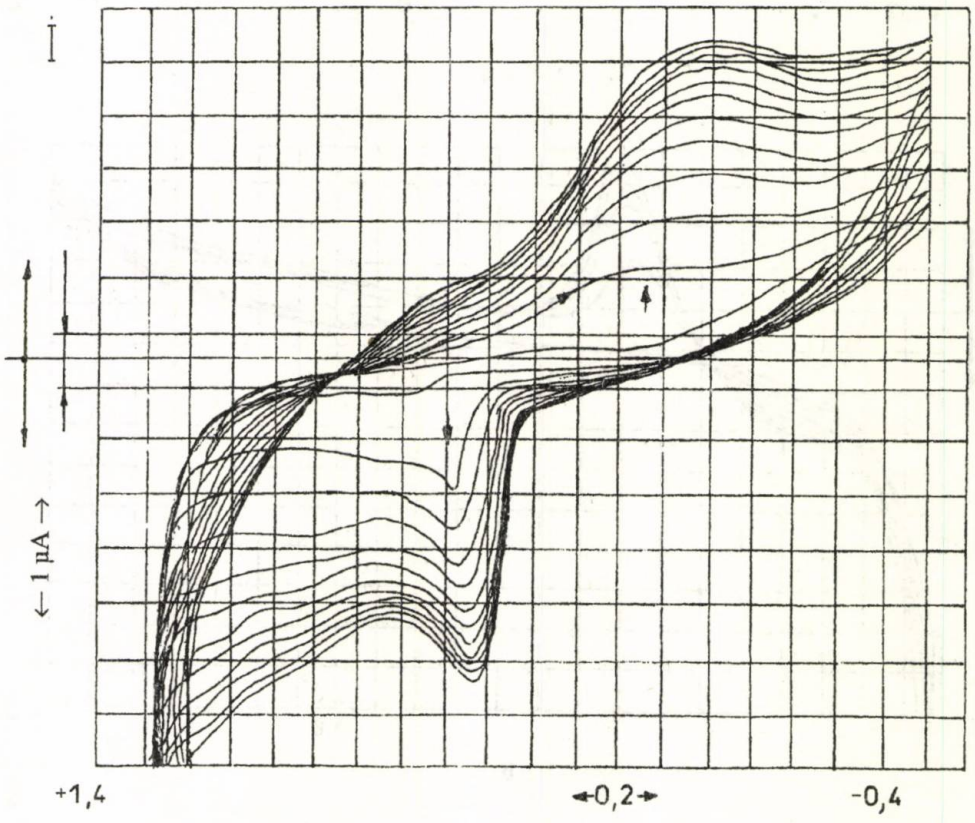


Fig. 2. Voltamograma pentru EPC-MnO_2 (DME-3%), la 6 luni de la prepararea electrodului; NH_4Cl 0,1 M; S=2.10^{-7} A/div.; v = 50 mV/s

Se recomandă prepararea zilnică a electrodului. Este posibil ca, în timp, să aibă loc o serie de modificări în structura MnO_2 (datorate în parte și cărbunelui prezent în compoziția electrodului), stabilizarea decurgând mai greu, după 10-12 cicluri. Creșterea valorilor i_p (10-12) se explică prin mărirea concentrației MnO_2 în filmul activ redox.

d) Viteza de înregistrare

S-au înregistrat curbele de voltametrie ciclică, pentru EPC-MnO_2 (DME-3%), în NH_4Cl, 0,1M, la trei viteze de baleiaj: 8,33 mV/s, 50 mV/s și 100 mV/s. Din punct de vedere al reproductibilității proceselor, rezultatele bune s-au obținut la viteza de 50 mV/s, la care fenomenele redox se pot evidenția bine pe voltamograme. Din reprezentarea grafică a variației intensității curentului anodic i_p (μA) în funcție de viteza de înregistrare v (mV/s), sau de radicalul vitezei, se observă o liniarizare a diagramei în cel de-al doilea caz. Acest lucru sugerează faptul că, în procesele care au loc pe electrozi, predomină curentul de difuzie, pentru filme multistrat.

Calcularea grosimii filmului activ de MnO_2 din EPC-MnO_2

S-a calculat gradul de acoperire a suprafeței electrodului, cu relația [9]:

$$\Gamma_a = \frac{Q}{n \cdot F \cdot A}$$

unde:

n este numărul de electroni;

F = 96500 C/echiv.;

A = suprafața electrodului (0,076 cm^2);

$Q = I(A) \cdot t(s)$.

Din curbele de voltametrie ciclică, se scot valorile intensității curentului I(A) și timpul (s), ținând cont de variația potențialului și de viteza de deplasare a hârtiei.

Gradul de acoperire a suprafeței electrodului, Γ_a a fost calculat în funcție de mai mulți factori [10]:

- natura și concentrația soluției de electrolit;
- timpul de îmbătrânire a electrodului;
- viteza de baleiaj.

Indiferent de natura electrolitului folosit, valoarea lui Γ_a se menține la circa 10^{-9} mol/cm^2.

Din calculul grosimii stratului activ, la trei viteze diferite de înregistrare, se observă că încărcarea cu film activ (MnO_2), pe electrod, respectiv grosimea stratului, crește cu micșorarea vitezei de înregistrare. Se obțin filme multistrat, Γ_a fiind de ordinul 10^{-9} mol/cm^2. Gradul de acoperire a suprafeței electrodului a fost calculat și în funcție de numărul de cicluri folosite pentru un electrod indicator EPC-MnO_2 (DME-3%), voltamograma fiind înregistrată imediat, precum și la câteva luni de la prepararea acestuia.

Creșterea valorilor grosimii stratului activ (peliculă de MnO_2 pe suprafața electrodului) s-ar putea explica prin aglomerarea MnO_2 pe electrod, în funcție de numărul de cicluri, până în momentul în care se ajunge la saturație și are loc o stabilizare, respectiv $\Delta = 0,0$ (unde $\Delta = \Gamma_{i+1} - \Gamma_i$, i = numărul de cicluri).

Voltamograma ciclică a MnO_2, depus pe EPC, dintr-o soluție de Mn^{2+}

S-a urmărit depunerea unei pelicule (film) de MnO_2, pe suprafața electrodului indicator martor, EPC, folosind drept soluție de bază NH_4Cl, 0,1 M și o soluție tampon amoniacală. Condițiile experimentale au fost următoarele:

- concentrația Mn^{2+} în celula de electroliză: 10^{-4}M;
- electrozi folosiți: E_L-EPC și E_R-ESC;
- barbotare cu azot: 15 min;
- concentrare timp de 5 min la E_p = 1,0 V;
- agitare magnetică;
- înregistrare în domeniul de potențial -1,5V ÷ +1,5V.

Picurile anodice și catodice se regăsesc și pe voltamogramele înregistrate cu un electrod indicator, EPC-MnO_2, la aceleași valori de potențial (pentru aceleași soluții de electrolit) (tabelul 2).

Oxidarea Mn(II) la Mn(III) și apoi a Mn(III) la Mn(IV) implică cedarea unui electron în fiecare etapă. Cele două picuri anodice au aproximativ aceeași suprafață. Schimbarea formei acestor picuri, care se observă adeseori în voltamograme, se datorează structurilor inițiale diferite care apar în probele de dioxid de mangan, supuse analizei.

În mediu de NH_4Cl apar două picuri anodice, caracteristice celor două trepte de oxidare, în timp ce în soluție tampon amoniacală apare o singură treaptă de oxidare.

Tabelul 2

PRINCIPALELE CARACTERISTICI ALE CURBELOR DE VOLTAMETRIE CICLICĂ A Mn^{2+} (DIN SOLUȚIE), DEPUS CA DIOXID DE MANGAN PE UN ELECTROD PASTĂ DE CĂRBUNE, COMPARATIV CU CARACTERISTICILE VOLTAMOGRAMELOR PENTRU EPC-MnO_2

Nr. crt.	Sistem de reacție (E_L - soluție de bază)	Picuri anodice, i_p, μA		Picuri catodice, i_p, μA	
1	Mn^{2+} (EPC) NH_4Cl 0,1 M	24,30	19,20	12,2	24,3
2	EPC - MnO_2 NH_4Cl 0,1 M	4,56	6,16	-	1,92
3	Mn^{2+} (EPC) NH_4OH / NH_4Cl	28,20	-	-	14,72
4	EPC - MnO_2 NH_4OH / NH_4Cl	26,56	-	-	14,08

Corelare între activitatea chimică și caracteristicile curbelor de voltametrie ciclică

Prin voltametrie ciclică s-a încercat să se găsească o metodă rapidă de testare a eșantioanelor de dioxid de mangan, prin corelarea principalilor parametri ai voltamogramelor, cu activitatea chimică a produselor, activitate determinată prin metoda cu sulfat de hidrazină.

S-au folosit probe de dioxid de mangan cu activitate chimică diferită. Voltamogramele s-au înregistrat în aceleași condiții experimentale. Principalele caracteristice ale acestor curbe de voltametrie ciclică sunt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3

VALORILE PRINCIPALILOR PARAMETRI CALITATIVI ȘI CANTITATIVI AI UNOR VOLTAMOGRAME, OBȚINUTE ÎNTR-O SOLUȚIE DE NH_4Cl 0,1M ($S=2x10^{-7}$ A/div., v=50 MV/S)

Nr. crt.	Picuri anodice, i_p, μA		Picuri catodice, i_p, μA		Suprafața totală, A, cm^2	Activitate, ml N_2
1	2,96	2,96	0,96	2,00	130,43	158
2	1,84	2,72	0,40	-	76,90	119
3	1,68	1,76	0,32	-	69,25	114
4	1,60	1,92	0,48	0,24	54,33	106
5	1,60	1,60	0,56	0,48	47,45	103
6	-	0,96	1,04	-	15,40	84

Cea mai bună diferențiere a probelor s-a făcut într-o soluție de NH_4Cl 0,1M, electrolit folosit și în construcția bateriilor uscate.

Din reprezentarea grafică a valorilor activității chimice în funcție de diverși parametri (i^a_p, A etc.) se obține o liniarizare a diagramei, ceea ce sugerează posibilitatea de testare rapidă, din punct de vedere al reactivității chimice, al diferitelor probe de dioxid de mangan, în vederea selectării celor mai active produse.

S-au făcut determinări folosind probe de MnO_2 cu un conținut în Mn(IV) ≥ 90%, precum și probe de MnO_2, ce conțin mai puțin de 90% Mn(IV). În primul caz, dacă se înregistrează voltamogramele de la 0,00 V, spre valori pozitive (+1,5 V), valorile picurilor (i^a_p) sunt mici și cresc prin ciclizare, până se ajunge la o valoare constantă, în timp ce, dacă se înregistrează spre valori negative (-1,5 V), valorile picurilor (i^c_p) sunt mai mari; picurile catodice nu pot crește prin ciclizare, pentru un produs care conține 100% Mn(IV).

În al doilea caz, pentru prima înregistrare, valorile picurilor anodice sunt mai mari, iar valorile picurilor catodice sunt mai mici decât în primul caz. Deci prima voltamogramă este cea care ar trebui să diferențieze cel mai bine probele, în funcție de conținutul în Mn(IV).

Diferențele de activitate, cara apar chiar la compuși cu compoziție chimică foarte asemănătoare, respectiv același conținut în Mn(IV), se pot datora formelor cristalografice diferite și defectelor de structură.

În aceleași condiții, s-au înregistrat și curbele voltametrice cu un electrod EPC-MnO_2, folosind material provenit de la baterii galvanice uscate, noi și uzate.

La formele active se observă:

- stabilizarea mai rapidă, după trei-patru ciclizări;
- prima voltamogramă (prima ciclizare) ne arată că există peste 90% Mn(IV), picul anodic pentru prima ciclizare este foarte mic.

• La formele inactive se observă:

- stabilizare mai lentă (opt-nouă cicluri);
- prima voltamogramă pune în evidență prezența Mn(II) și Mn(III), provenit din descărcarea bateriilor. Apar clar, încă de la început, două picuri anodice, care se accentuează prin ciclizare.

Concluzii

Analiza prin voltametrie ciclică a MnO_2 ne dă posibilitatea de informare și caracterizare, printr-o singură voltamogramă, asupra procesului redox (prin partea anodică și catodică a curbelor), precum și posibilitatea studierii substanțelor solubile (de exemplu $Mn^{2+}X^{2-}$) și a celor practic insolubile (de exemplu MnO_2), în aceeași soluție de electrolit și aceleași condiții de lucru.

Precizarea etapelor redox s-a făcut prin compararea formelor și caracteristicilor curbelor de voltametrie ciclică, obținute astfel;

a) cu un electrod pastă de cărbune cu dioxid de mangan;

- din soluție de Mn^{2+}, fără concentrare și după concentrare oxidativă, cu electrod indicator și electrod de referință.

Probele cu un conținut ridicat de Mn(IV), prezintă picuri anodice mici, care cresc prin ciclizare, până se ajunge la o valoare constantă, în timp ce probele cu MnO_2 parțial redus prezintă picuri anodice mult mai mari, comparativ cu DME.

Calcularea gradului de acoperire a suprafeței electrodului EPC (suprafața activă) s-a făcut în funcție de viteza de înregistrare și de numărul de ciclizări.

Prin voltametrie ciclică s-a găsit o corelare între activitatea chimică a MnO_2 și caracteristicile curbelor obținute. Acest lucru dă posibilitatea selectării rapide a celor mai active produse din punct de vedere al reactivității chimice, în vederea utilizării lor ca material depolarizant în baterii.

Bibliografie

1. CAHOON, M.C. și KOWER, M.P., J. Electrochem., **106**, 1959, p. 745
2. AMBROSE, J. și BRIGGS, G.W., Electrochem. Acta, **16**, 1971, p. 111
3. McBREEN, J., 9th Int. Power Sources Symp., Brighton, Anglia, septembrie, 1974
4. KOZAWA, A. ș.a., J. Electrochem. Soc., **113**, 1966, p. 405
5. BRAININA, Kh., Analiticescoi chim., **19**, 1964, p. 810
6. HUBER, C.O. și LENMERT, L., Analytical Chem., **38**, 1966, p. 128
7. NEEB, R., Inverse polarographie und voltametrie, Akademie Verlag, Berlin, 1969
8. DUCA, AL. și BÂRSĂNESCU, A., Studii electroanalitice cu EPC-MnO_2, Simpoziuon "Zilele Univ.", octombrie 1992, Iași
9. MURRAY, R.W., Electroanal. Chem., 13, (Bard A.J., ed.), Marcel Dekker, INC, New-York and Basel, 1984, p. 201
10. BÂRSĂNESCU, A., Studii privind activarea și dozarea oxizilor de mangan din minereuri indigene, teză de doctorat, Universitatea "Al. I. Cuza", Iași, 1991

Intrat în redacție: 12 XI 1993

MIHAELA COSTACHE

Determinarea conţinutului unor microelemente din fibrele de lână de-a lungul procesului tehnologic

C.Z.: 543.42:677.31

The aim of the present study is to characterize sheep wool fibres from the point of view of the microelements content. This study was made during the full technological process of wool fibres preparation.
ICP-AES technique was used to establish the main ratio between different microelements. The obtained results enabled us to demonstrate that by this technique it is possible to characterize different sheep wool fibres.

Într-o lucrare precedentă [1], s-a făcut un studiu privind folosirea ICP-AES pentru determinarea unor microelemente din fibrele de lână. Până în prezent au fost publicate puține lucrări privind determinarea microelementelor din fibrele de lână prin tehnici ca: TLC [2], NAA [3], ICP-MS [4] și ICP-AES [5].

În lucrarea de față, au fost studiate patru probe de fibre de lână prin ICP-AES, din punctul de vedere al conținutului în microelemente, de-a lungul întregului proces tehnologic de prelucrare a lânii.

Partea experimentală

Dezagregarea probelor s-a făcut folosind o instalație cu microunde de tip Milestone MLS-1200 Mega, cu un rotor MDR-1000/6/100/110 și având șase vase de dezagregare din TFM®. Presiunea maximă de lucru a fost de 110 bari.

Pentru analiza microelementelor din probe s-a utilizat un instrument Spectroflame-ICP P, fabricat de Spectro-Analytical Instruments GmbH, Germania. Instrumentul poate fi folosit atât pentru măsurători secvențiale, cât și pentru măsurători simultane, având trei policromatoare. Generatorul de RF pentru torța ICP operează la 27,12 MHz și la o putere de 1,1 kW. Argonul utilizat a fost de puritate spectrală (99,998%), viteza de răcire fiind de 12L/min, viteza auxiliară de curgere fiind de 0,8L/min, iar viteza de curgere pentru nebulizator fiind de 1L/min. Cantitatea de lichid consumată a fost de 2mL/min. Înălțimea de observație a fost de 11 mm.

Reactivi

S-au folosit acid azotic concentrat și H_2O_2 30%, de la firma Merck și apă super pură obținută cu ajutorul unui sistem de purificare Milli-Q.

Modul de lucru

Probele de lână, purificate conform Test Method 136 a International Wool Secretary (IWS), au fost cântărite la balanta analitică în cantități de circa 0,5 g fiecare. Probele au fost dezagregate cu ajutorul unui procesor cu microunde folosind un amestec de 6 mL de HNO_3 și 1 mL de H_2O, în vase de TFM®.

Chim. MIHAELA COSTACHE, Universitatea București, Facultatea de Chimie

Tabelul 1

PROGRAMUL DE DEZAGREGARE
UTILIZÂND PROCESORUL CU MICROUNDE MLS-1200 MEGA

Timp, min	Microunde-putere, W
5	250
2	0
5	250
5	400
5	650

Tabelul 2

LUNGIMILE DE UNDĂ OPTIME FOLOSITE LA DETERMINAREA MICROELEMENTELOR DIN PROBELE DE LÂNĂ, CU AJUTORUL APARATULUI SPECTROFLAME-ICP P

Microelement	Lungimea de undă, nm	Concentrația echivalentă de fond (BEC), mg/L	Limita de detecție, mg/L
Aluminiu	308,215	0,650	0,0130
Cupru	324,754	0,079	0,0015
Fier	259,940	0,059	0,0010
Magneziu	279,079	0,060	0,0011
Mangan	257,610	0,017	0,0003
Titan	334,940	0,080	0,0015
Zinc	213,856	0,079	0,0015

După efectuarea programului de dezagregare menționat în tabelul 1 și răcirea cu apă a vaselor de TFM® timp de 15 min, conținutul acestora a fost trecut în vasele de polipropilenă în vederea analizei prin ICP-AES. În tabelul 2, se dau lungimile de undă utilizate pentru determinarea elementelor respective.

Rezultate și discuții

În tabelele 3-8, se dau rezultatele determinărilor prin ICP-AES ale microelementelor. Trebuie menționat faptul că determinărilor au fost făcute pe patru tipuri de probe de lână de origine românească. S-au folosit pentru comparare soluții martor care au conținut toți reactivii utilizați.

Tabelul 3

REZULTATELE DETERMINĂRII UNOR MICROELEMENTE DIN LÂNĂ BRUTĂ

Nr. probă	Grosimea fibrei de lână, μ	Sortul	Anul de colectare	Concentrație, μg/g						
				Al	Cu	Fe	Mg	Mn	Ti	Zn
S1	25	Marinos	1996	430,72	2,81	324,27	285,92	10,31	13,85	59,50
S2	29	Spancă	1996	967,52	2,38	704,87	575,21	18,54	33,24	49,98
S3	31	Țigaie	1996	595,03	4,84	390,93	275,27	18,47	18,76	58,60
S4	40	Țurcană	1996	631,03	5,11	479,48	232,99	15,40	19,42	65,04

Tabelul 4

REZULTATELE DETERMINĂRII UNOR MICROELEMENTE DIN LÂNĂ SPĂLATĂ

Nr. probă	Grosimea fibrei de lână, μ	Sortul	Anul de colectare	Concentrație, μg/g						
				Al	Cu	Fe	Mg	Mn	Ti	Zn
S1	25	Marinos	1996	236,20	4,94	203,80	578,12	12,89	6,67	78,47
S2	29	Spancă	1996	274,71	5,37	263,75	374,27	12,15	9,47	46,13
S3	31	Țigaie	1996	210,48	4,11	173,36	389,20	9,48	9,02	86,97
S4	40	Țurcană	1996	125,58	-	107,90	290,08	5,20	5,84	64,06

Tabelul 5

REZULTATELE DETERMINĂRII UNOR MICROELEMENTE DIN LÂNĂ TRATATĂ CU CCl_4

Nr. probă	Grosimea fibrei de lână, μ	Sortul	Anul de colectare	Concentrație, μg/g						
				Al	Cu	Fe	Mg	Mn	Ti	Zn
S1	25	Marinos	1996	1261,53	0,51	1107,47	531,03	22,86	45,55	79,61
S2	29	Spancă	1996	1370,14	2,25	1266,97	828,00	31,58	35,39	64,43
S3	31	Țigaie	1996	268,50	0,26	250,58	130,64	8,02	1,92	71,09
S4	40	Țurcană	1996	345,07	1,01	277,52	299,46	7,55	0,34	64,06

Tabelul 6

REZULTATELE DETERMINĂRII UNOR MICROELEMENTE DIN LÂNĂ ALBITĂ

Nr. probă	Grosimea fibrei de lână, μ	Sortul	Anul de colectare	Concentrație, μg/g						
				Al	Cu	Fe	Mg	Mn	Ti	Zn
S1	25	Marinos	1996	80,56	4,51	53,04	477,98	12,62	2,23	93,96
S2	29	Spancă	1996	235,01	4,68	183,97	269,05	9,83	5,45	83,60
S3	31	Țigaie	1996	158,11	2,18	101,78	252,97	8,47	3,60	87,05
S4	40	Țurcană	1996	38,63	1,39	21,39	268,29	4,30	-	68,27

Tabelul 7

REZULTATELE DETERMINĂRII UNOR MICROELEMENTE DIN LÂNĂ NEVOPSITĂ

Nr. probă	Grosimea fibrei de lână, μ	Sortul	Anul de colectare	Concentrație, μg/g						
				Al	Cu	Fe	Mg	Mn	Ti	Zn
S1	25	Marinos	1996	295,14	9,13	277,90	79,19	4,64	7,72	88,59
S2	29	Spancă	1996	247,34	5,64	212,39	61,98	2,95	8,45	63,19
S3	31	Țigaie	1996	229,06	4,37	203,49	44,33	3,36	6,33	91,14
S4	40	Țurcană	1996	134,55	2,50	104,91	18,84	1,16	1,79	72,86

Tabelul 8

REZULTATELE DETERMINĂRII UNOR MICROELEMENTE DIN LÂNĂ VOPSITĂ (SANDOLAN WALK BLAU BRL 0,3% - SANDOZ)

Nr. probă	Grosimea fibrei de lână, μ	Sortul	Anul de colectare	Concentrație, μg/g						
				Al	Cu	Fe	Mg	Mn	Ti	Zn
S1	25	Marinos	1996	374,33	7,02	536,73	115	7,69	13,99	88,04
S2	29	Spancă	1996	212,14	6,25	190,62	50,95	2,51	8,15	69,40
S3	31	Țigaie	1996	284,82	4,41	140,13	54,23	2,76	7,66	95,16
S4	40	Țurcană	1996	150,34	4,66	164,67	42,30	2,85	3,81	64,91

Prin examinarea rezultatelor din aceste tabele este evident că metoda ICP-MS este utilizabilă pentru caracterizarea lânii. Această tehnică folosită în prezent în multe laboratoare de control al calității poate fi propusă ca o metodă standard pentru compararea probelor de lână.

Diferențele observate privind conținutul de diverse microelemente, se pot datora contaminării probelor de-a lungul procesului tehnologic.

Concluzii

Rezultatele obținute în această lucrare demonstrează utilitatea ICP-AES ca o tehnică de caracterizare a fibrelor de lână. Se poate trage concluzia că prin această tehnică este posibil să se asigure calitatea fibrelor de lână prin examinarea tuturor treptelor procesului tehnologic, cât și alegerea condițiilor optime de pretratare a lânii.

Bibliografie

1. COSTACHE, M., STĂNESCU, S. și CAPOTĂ, P., Rev. Chim. (București),**48**, nr. 3, 1997, p. 232
2. BOKIC, L., PETROVIC, M., KASTELAN-MACAN, M. și MOSKALIUK, K., Chromatographia, **34**, 1992, p. 648
3. OZYOL, H J., Radioanal, Nucl. Chem., **139**, 1990, p. 339
4. STEINER, J. și DENTON, P., L., At. Spectrosc., **12**, 1991, p. 235
5. SUN, C., Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi, **8**, 1988, p. 27

Intrat în redacție: 6 II 1997

VASILE VIMAN
GHORGHE VÂTCA
MIHAELA MIHAI
EDMUND HALASZ

Aspecte ecologice şi analitice ale poluării atmosferei cu plumb

C.Z.: 504:546.815

The Atomic Emission Spectrometry (AES) method using as exciting source the inductively coupled plasma (ICP), is used with ever better results in lead quantitative determinations. This paper presents the ICP characteristics and ICP-AES method advantages. The powder samples taken from the atmosphere an desintegrated with hydrofluoric, nitric and hydrochloric acid in the microwave oven CEM MDS 200.

The quantitative determinations were performed with the BAIRD ICP 2070 sequential spectrometer.

Following the results thus got, conclusions about the lead distribution in various highly populated town areas, located on varoius wind directions, and at various distances from polluting source, could be drawn.

În scopul determinării unor metale componente ale pulberilor sedimentabile sau în suspensie colectate din atmosferă se pot folosi metode chimice şi instrumentale. Dintre metodele instrumentale mai des utilizate sunt: spectrometria de absorbţie atomică (AAS) şi spectrometria de emisie atomică (AES).

Tehnicile spectrometrice de emisie atomică au fost perfecţionate în ultimii 10-15 ani, mai ales în domeniul plasmei cu gaz inert, folosită ca sursă de excitare [1,2].

Tipurile de plasmă studiate mai mult sunt: plasma cuplată inductiv (ICP), plasma de curent continuu (DCP) şi plasma indusă prin microunde (MIP), iar dintre acestea cea mai des utilizată este plasma cuplată inductiv, fapt demonstrat şi de numărul mare de studii şi articole consacrate acesteia [3].

Pentru producerea ICP, se utilizează un tub de cuarţ introdus în interiorul unei bobine care este conectată la un generator de înaltă frecvenţă de 4-50 MHz şi o putere de 1-15 KW. Prin partea inferioară a tubului se trimite un curent de Ar de puritate 99,999% cu un debit de 10-20 l/min.

În condiţiile producerii ICP, se obţine un sistem gazos în care o mare parte a atomilor sunt ionizaţi, existând şi o interacţiune de tipul unui cuplaj inductiv între plasmă şi un câmp magnetic variabil [3-6].

Câmpul magnetic variabil imprimă particulelor încărcate o traiectorie nedefinită sub formă de "vârtejuri", locuri în care temperatura atinge valori de 9 000 -10 000 K.

Se crează astfel condiţii pentru atomizarea, excitarea şi ionizarea componenţilor analitici ai soluţiei probei, care este pulverizată în plasmă sub formă de particule fine.

Parametrii caracteristici ai ICP, care o deosebesc de alte surse de excitare sunt: temperatura, densitatea de putere, densitatea de electroni.

Distribuţia temperaturii în spaţiul descărcării depinde de debitul fluxului de gaz, de frecvenţa generatorului şi de puterea aplicată [7-9].

Densitatea electronilor este un parametru important al plasmei, iar cunoaşterea gradientului densităţii poate oferi informaţii în legătură cu mecanismele de excitare în plasmă. La introducerea în plasmă a soluţiilor, densitatea electronilor scade fie datorită fixării electronilor pe picăturile lichide, fie

Chim. VASILE VIMAN, Universitatea Baia Mare; chim. GHEORGHE VÂTCA, S.C. Cuarţ SA. Baia Mare; ing. MIHAELA MIHAI; fiz. EDMUND HALASZ, COS Târgovişte

datorită emiterii de ioni negativi prin evaporarea picăturilor [10].

Densitatea de putere este un parametru care influenţează rapiditatea şi precizia determinărilor, în ICP fluctuaţiile acesteia fiind mai reduse şi au drept cauze creşterea entalpiei gazului, transferul de căldură prin pereţii tubului şi radiaţia spectrală [1,2]. Ponderea celor trei modalităţi de disipare a puterii plasmei depinde de puterea aplicată, frecvenţa şi debitul de gaz. La putere aplicată constant, mărirea frecvenţei duce la micşorarea pierderilor prin radiaţii şi la creşterea celor prin transfer de căldură prin pereţii tubului. Mărirea debitului fluxului de Ar duce la micşorarea pierderilor datorate transferului de căldură prin pereţii tubului [7].

Limitele de detecţie sunt influenţate de volumul de soluţie introdus în plasmă, crescând cu scăderea volumului [8-12]. Îmbunătăţirea limitelor de detecţie se poate realiza şi prin alegerea unei poziţii de observare convenabile, o poziţie axială ducând la o scădere a acestora, faţă de observarea laterală [13].

Datorită caracteristicilor sale performante, ICP se foloseşte cu rezultate bune în analiza probelor de poluanţi, a celor biologice, geologice şi a apelor reziduale.

Determinări experimentale

Frelevarea probelor

Pentru obţinerea unor rezulate experimentale cât mai corecte este necesar ca probele să fie prelevate cât mai corect. Amplasarea punctelor de prelevare a probelor trebuie făcută astfel încât compoziţia acestora să fie reprezentativă şi omogenă pentru o anumită zonă. În acest scop există grile de amplasare a punctelor de prelevare, orientate pe surse sau pe aparate [14].

Datorită dificultăţilor în realizarea acestor grile, în majoritatea ţărilor punctele de prelevare se amplasează în funcţie de direcţiile predominante ale vântului, de zonele dens populate sau de zonele care urmează a fi dezvoltate. Ţinându-se seama de aceste criterii în zona Baia Mare, punctele de prelevare a probelor au fost amplasate atât pe teritoriul oraşului, cât şi la diferite distanţe de cele două surse principale de poluare, uzinele metalurgice "Phoenix" şi "Romplumb" care prelucrează minereuri neferoase.

Prelevarea probelor de pulberi sedimentabile s-a efectuat cu respectarea STAS-ului 10331/1975, în vase cilindrice cu înălţimea de 300 mm şi diametrul de 250 mm în care s-au introdus 200 ml apă distilată. Vasele au fost amplasate pe dispozitive speciale la o înălţime de 2 m faţă de nivelul solului, situate în spaţii închise la distanţe de cel puţin două ori mai mari decât înălţimea celor mai apropiate clădiri. În amplasarea vaselor de prelevare s-a ţinut seama şi ca acestea să nu fie în apropierea unor şosele aglomerate sau a unor şantiere de construcţii, care ar putea constitui surse de impurificare a probelor colectate.

Respectându-se aceste restricţii, au fost prelevate probe din mai multe puncte situate la distanţe diferite de principalul agent poluant cu pulberi, care este considerat "Romplumb" (tabelul 1).

Tabelul 1
PUNCTE DE PRELEVARE A PROBELOR

Numărul probei	Distanţa şi direcţia faţă de sursă
1	2 km V
2	3 km S
3	5 km SV
4	9 km V
5	15 km VS
6	15 km SV

Pregătirea probelor

Pulberile sedimentabile prelevate în zona Baia Mare au fost uscate în etuvă la 120°C până la masa constantă, cântărindu-se cantităţi între 0,1000 g şi 0,0500 g, în funcţie de cantitatea disponibilă de pulberi.

Pentru dezagregarea probelor s-a folosit cuptorul cu microunde CEM MDS 2000 şi acizii Merck: acid fluorhidric - 2 cm^3, acid clorhidric - 10 cm^3 şi acid azotic - 10 cm^3. S-au utilizat patru vase în

următoarele condiții:

- timp de dezagregare 10 min;
- putere 50%;
- presiune 120 psi;

După solubilizarea întregii cantități de pulberi, soluțiile au fost trecute în baloane cotate de 50 cm^3 și aduse la semn cu apă bidistilată.

Aparatura

Pentru determinarea cantitativă a plumbului s-a utilizat spectrometrul secvențial BAIRD 2070, care face parte din categoria spectrometrelor bazate pe emisia atomică în plasmă cuplată inductiv.

Optica spectrometrului este de tip Czerny-Turner cu o distanță focală de 1 m care, prin rețeaua de difracție și fotomultiplicatori, acoperă domeniul spectral de la 160 nm la 800 nm (în vid).

Partea secvențială are ca element de bază o montură de dirijare a rețelei de difracție cu roți dințate armonice, care produce o aliniere foarte precisă, cu viteza mare (400 nm/s) și fără histerezis mecanic.

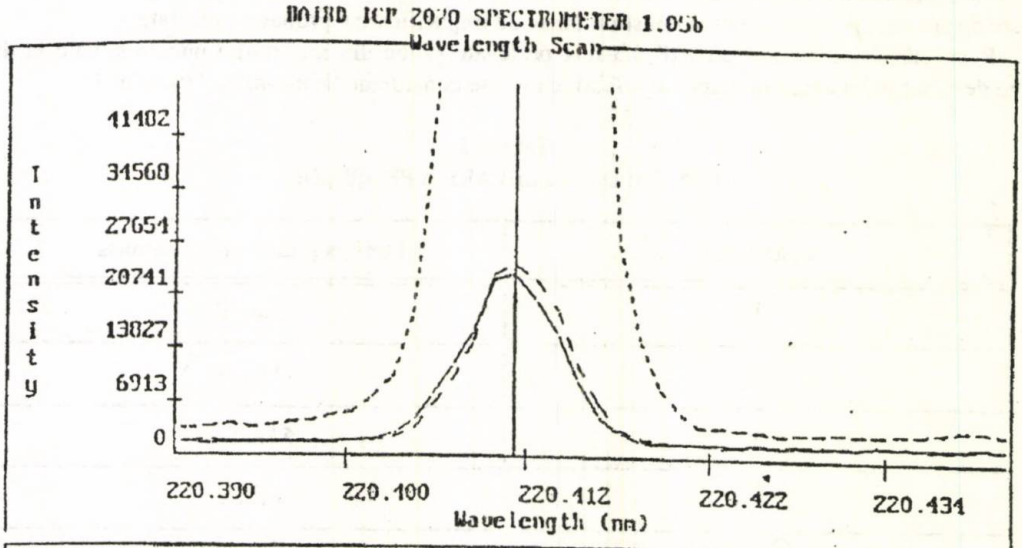
Spectrometrul este prevăzut și cu o sursă de putere de tipul "solid state", ce operează la o frecvență de 40,68 MHz și are o putere maximă, controlată de calculator de 1,5 KW.

Torța cu plasmă cuplată inductiv este de tipul monobloc cu un consum scăzut de argon, de numai 1/1 min pentru 100 W. Pentru soluțiile care conțin HF, există un set rezistent la acțiunea acestuia, format din torță, nebulizator și cameră de nebulizare. Folosindu-se acest set, s-a lucrat cu următorii parametri:

- Debitul soluției 1 cm^3/min
- Puterea sursei 900 W
- Debitul fluxului de Ar:
  - flux de răcire 9,2 dm^3/min
  - flux auxiliar 0,8 dm^3/min
- Presiune gaz purtător 28 psi

Investigații experimentale

Pentru determinări experimentale ale plumbului, s-a folosit linia 220, 353 nm pentru care au fost efectuate scanuri de spectre folosind o soluție multielement Merck de 30 ppm și probe dizolvate (fig. 1).



Graph Key	Scan name	Ele	Wave-length	Intensity	Gain	RF Power	Date	Time
———	PCT31	Pb	220.353x2	23535	8	900	03/23/94	08:19:55
- - - - -	PCT4	Pb	220.353x2	24999	8	900	03/23/94	08:31:15
.....	TEST3	Pb	220.353x2	266358	8	900	03/23/94	08:23:42

Fig.1. Scan de spectre pentru Pb

Aceste scanuri au fost efectuate pentru a verifica existența eventualelor interferențe în zona observată a spectrului.

Curba de calibrare a fost obținută cu un etalon multielement Merk de concentrații 1; 10 și 50 ppm. Aceste soluții etalon au fost obținute din etalonul multielement Merck, care conținea 1 000 ± 2 ppm din 26 elemente printre care și Pb.

Soluția etalon cu 0 ppm a fost obținută din apă bidistilată cu 5 cm^3 acid clorhidric și 5 cm^3 acid azotic. Curba de calibrare obținută păstrează o liniaritate foarte bună (fig. 2), chiar la variații ale concentrației cu trei ordine de mărime.

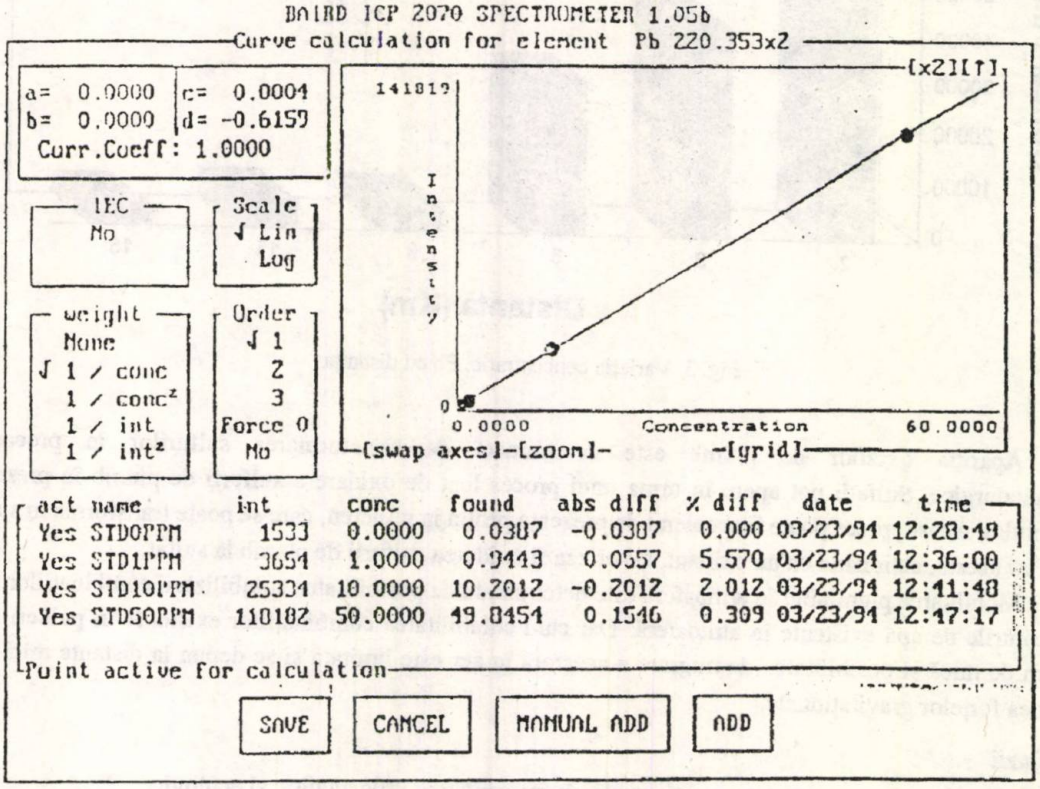


Fig. 2. Curba de calibrare pentru Pb

Măsurători în teren

După optimizarea parametrilor de lucru s-a procedat la efectuarea determinărilor de concentrații ale plumbului în cele șase probe, rezultatele experimentale fiind prezentate în forma grafică (fig. 3).

Se constată că plumbul realizează concentrații mari în probele situate la distanțe de până la 5 km de sursa de poluare, în zone dens populate ale orașului. Explicarea acestei concentrații se poate face dacă se cunosc formele de combinații chimice existente în minereurile și concentratele prelucrate, transformările posibile în procesele de prelucrare sau în atmosferă, factorii meteorologici locali, care contribuie la dispersia poluanților, dar și existența în poluanți a unor combinații independente și a unui conglomerat de combinații.

Datorită compoziției și structurii mineralogice a minereurilor din zonă și în pulberile sedimentabile se găsesc amestecuri de combinații chimice.

Analize de speciere au demonstrat că plumbul se găsește în minereuri sub formă de sulfuri în procente variabile (1-8%), carbonați (0,1-0,3%) și sulfați (0,03%).

Prelucrarea metalurgică a concentratelor duce la emisia în atmosferă a unor pulberi, care conțin plumbul sub formă existentă inițial în minereul concentrat, dar și sub forma unor combinații noi. Astfel, pe lângă sulfurile, sulfații și carbonații existenți inițial, apar oxizi, proporția acestora fiind diferită față de materia primă.

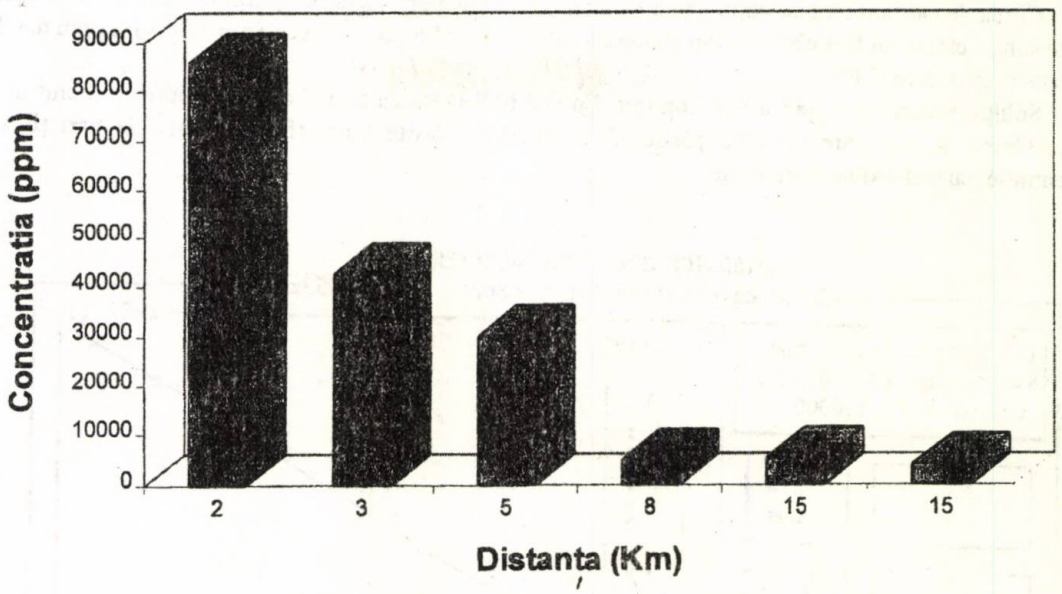


Fig. 3. Variația concentrației Pb cu distanța

Apariția oxizilor de plumb este determinată de transformarea sulfurilor în procesele pirometalurgice. Sulfații pot apare în urma unui proces lent de oxidare a sulfurii de plumb în prezența oxigenului. Acest proces poate fi accelerat de prezența piritei în minereu, care se poate transforma în sulfat feric, iar acesta, acționând ca un oxidant, favorizează oxidarea sulfurii de plumb la sulfat.

Mobilitatea plumbului în atmosferă este determinată de posibilitatea solubilizării combinațiilor sale în picăturile de apă existente în atmosferă. Dar cum solubilitatea combinațiilor existente în pulberi este extrem de mică și posibilitatea de migrare a acestora în aer este limitată și se depun la distanțe mici sub acțiunea forțelor gravitaționale.

Concluzii

Pe baza acestor rezultate se pot formula câteva concluzii utile analitic și ecologic.

Din punct de vedere analitic se pot formula următoarele aprecieri:

- temperatura din plasmă este suficient de ridicată pentru a produce atomizarea combinațiilor plumbului din probă și aducerea atomilor de plumb în starea în care sunt capabili să emită radiații cu intensitate cu atât mai mare cu cât concentrația plumbului este mai mare;
- creșterea vitezei fluxului de argon duce la creșteri radiale și axiale ale distribuției temperaturii;
- teoretic, se pot realiza temperaturi oricât de mari prin mărirea puterii aplicate, dar la temperaturi de peste 10 000 - 12 000 K apar probleme legate de stabilitatea plasmei și răcirea pereților interiori ai tubului de cuarț, astfel încât aceasta să nu se deterioreze, deoarece la putere aplicată mai mare are loc o creștere a procentului de energie disipată prin pereții tubului;
- utilizarea gazului inert, argon, reduce foarte mult interferențele care pot apărea la evaporarea soluțiilor, iar elementul analitic atomizat în această atmosferă inertă are un spectru de radiații cel mai adesea independent, fiind astfel mult redus și efectul de matrice;
- determinarea plumbului în probele analizate nu ridică probleme, deaorece concentrațiile sunt mult peste limita de detecție a aparatului de 40 ppm în condiții obișnuite;
- îmbunătățirea limitelor de detecție printr-o observare axială nu este posibilă, în acest scop fiind necesare modificări constructive ale spectrometrului, modificări efectuate în spectrometrul IRIS/AP produs de firma Thermo-Jarrel Ash.

Din punct de vedere ecologic, pe baza rezultatelor determinărilor experimentale se pot trage următoarele concluzii:

- amplasarea celor doi agenți poluanți "Romplumb" în partea de nord-est, iar "Phoenix" în partea de est a orașului este total nefavorabilă din punct de vedere al factorilor meteorologici care contribuie la dispersia poluanților. Astfel, vântul predominant are cele mai frecvente direcții nord-est-23%; est-nord-est-16%; est-15% și vest-sud-vest-11%, direcția vântului în meteorologie fiind considerată cea dinspre care bate vântul. În aceste condiții poluanții emiși în atmosferă vor fi transportați spre zonele dens populate ale orașului;

- concentrațiile plumbului depășesc limita maximă admisă de 1 $\mu g/m^3$ în 24 h, fiind mai mari în apropierea agentului poluant și pe direcțiile cele mai frecvente ale vântului și scăzând pe măsura creșterii distanței față de sursă;

- diferența de concentrație între probele situate la aceeași distanță de sursa principală, dar pe direcții diferite se poate explica prin faptul că punctul situat la 15 km de "Romplumb" este mai aproape de "Phoenix", fiind posibilă o acumulare a efectelor poluante;

- consecințele poluării cu plumb a zonei Baia Mare se materializează în creșterea frecvenței bolilor avitaminoză D_2, anemie, hipertensiune și boli ale dinților. Astfel, față de zonele nepoluate cu plumb, la Baia Mare frecvența avitaminozei D_2 este cu 4-95% mai mare, anemiile cu 20-80%, hipertensiunea cu 10-90% iar bolile dinților cu 11-89%.

În concluzie, zona Baia Mare este puternic poluată cu plumb, darea în funcțiune a unui coș de dispersie cu înălțimea de 351 m neputând realiza depoluarea, în acest scop fiind necesare tehnologii nepoluante.

Bibliografie

1. ZANDER, A., Analyt. Chem., **46**, nr. 11, 1986, p. 1139A
2. FASSEL, V.A. și KNYSELEI, R.N., Analyt. Chem., **46**, nr. 13, 1974, p. 1155A
3. MOUTARER, A. și GOLIGHTLY, D.W., Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry - VCH Publishers Inc., New York, 1987, p. 4, 143, 165
4. GREENFIELD, S. și Mc GEACHM. H. Mc. D., Anal. Chim. Acta, **84**, nr. 180, 1978, p. 101
5. THOMPSON, M. și WALSH, J.N., A Handbook of Inductively Coupled Plasmas Spectrometry - Blakie Son Ltd., Londra, 1983, p. 2, 50
6. MIKA, I. și TOROK, I., Analytical Emision Spectroscopy - Akademia Kiado, Budapesta, 1974
7. SCOTT, R.H., FASSEL, V.A., KNISELEY, R.N. și DIXON, D.E., Anal. Chem., **46**, 1986, p. 75
8. VARNES, W., Journal of Anal. At. Spectrom., **3**, 1988, p. 803
9. LONGERICH, P., J. of Anal. Atom. Spectrom., **4**, nr. 6, 1989, p. 491
10. SODA, M.S. și EVANS, J.S., Appl. Sel. Rew., **29**, 1974, p. 381
11. GOULTER, J.E. și WOLTON, S.J., Analyst, 110, 1985, p. 531
12. NYGAARD, D.D. și BULMAN, F., Spectroscopy International, **2**, 1991, p. 44
13. NYGAARD, D.D., Simpozion International ICP și EDXRF Târgoviște, septembrie 1993
14. TUMANOV, S., Calitatea aerului, Ed. Tehnică, București, 1988, p. 25

Intrat în redacție: 20 XII 1995

MIHAI ZAMFIR

Procese metilante. III.

CZ: 577.1

The methylative processes belonging to any fungal metabolisms in comparison with the methylative processes of higher plants are presented.
It is also presented the role of the methylative processes in the secondary synthesis of the SCF type (the acetogeninic centrifugal synthesis).
The methylative processes are much more frequent in higher plant than in the inferior one, and therefore we concluded these processes have the significance of an evolutive act.

Producerea proceselor metilante şi, în general, a proceselor alchilante cu fragmente C_1, prezintă, aşa cum s-a mai arătat [1] o importanţă deosebită în etapele secundare de sinteză sau în cele în care este necesară dirijarea sintezei compuşilor spre anumite modele structurale, cu proprietăţi speciale cerute de către biosisteme, în vederea îndeplinirii anumitor finalităţi metabolice. Aşa cum s-a văzut, anumite categorii de taxoni, în cadrul unor metabolisme absolut caracteristice, fac din procesele metilante un instrument deosebit de eficient în acţiunea dirijării proceselor sintetice. În acest sens exemplul lichenilor în cadrul metabolismelor depsidelor, depsidonelor, şi di-benz-furanilor este edificator. În privinţa acestor ultimi compuşi (di-benz-furanii) este necesar să fie făcută precizarea că ei au marea calitate de a avea o structură care ilustrează deosebit de elocvent legătura dintre metabolismul lichenic şi cel furanic (de fapt participant la edificarea acestuia în calitatea sa de componentă). Această legătură este excelent ilustrată de faptul că în toate cazurile de compuşi di-benz-furanici (şi care au totuşi suficientă diversitate structurală) există un element caracteristic structurii depsidonice, adică legătura eterică a ciclului furanic (însă realizată cu mijloace nereducătoare), ca şi planul general structural care prevede doi termeni, dar există şi unul extrem de caracteristic metabolismului fungic, adică existenţa structurii bifenilice. Un element structural deosebit de important al structurii acestor compuşi rămâne şi existenţa, la extremităţile sistemului bifenilic, a diverse grupe care exclud o eventuală elongaţie catenară de natură polifenilică. Există chiar cazuri în care aceste grupe interdictive sunt grupe $-OCH_3$ (adică de fapt $-CH_3$ care alchilează grupe fenolice -OH după binecunoscuta regulă structurală depsidic-depsidonică a blocajului metilic al extremităţii -OH terminus). Există, de asemenea, şi situaţii în care gruparea blocantă este chiar una metilică însă trebuie să recunoaştem că nu o grupare de origine alchilantă ci una constituţională. Totuşi rolul grupărilor alchilice de tip C_1 este cu mult mai mare decât a putut rezulta din cele expuse până în prezent. Pentru a ilustra acest lucru, ca şi pentru a manifesta o soluţie de continuitate aşa cum însăşi evoluţia proceselor biochimice o face în lungul rutelor sistematice, în cele ce urmează vor fi prezentaţi unii compuşi fungici ca şi, de asemenea, unii derivaţi ai unor plante superioare în a căror structuri grupele $-CH_3$ şi $-CH_2-$ au roluri dintre cele mai relevante. Compuşii din figura 1 sunt în ordinea prezentării lor următorii: (I)-flebiarubrona (din Phlebia strigosazonata); (II)-acidul poliporic (din Polyporus nidulans); (III)-atromentina (din Agaricus atrotomentosus); (IV)-aurantiacina (din Hydnum aurantiacum); (V)-acidul teleforic (din Telephora, Hydnum ferrugineum şi Polystictus versicolor); (VI)-oosporina (din miceliul de Oosporina colorans şi din Chaetomium aureum); (VII)-vilangina (din fructele de Embelia ribes); (VIII)-dracorodina şi (IX)-dracorubina (ambele din rezina "sanguis draconis" sau "sânge de nouă fraţi" secretată de Calamus draco, Daemonorops draco, Dracaena draco, Dracaena cinnabri şi Pterocarpus draco); (X)-carajurina (din frunzele de Bignonia chica) şi (XI)-orchinolul (din orhideea Orchis militaris). Poate că cel mai interesant este cazul perechii de compuşi (I)-(II) caz în care este vorba despre unul şi acelaşi compus de bază: un trifenil cu structura chinon dihidroxilică a nucleului din mijloc. Structura cea mai frecventă a acestui compus este structura compusului (II) şi în acest sens un argument suficient pare a fi existenţa unui număr foarte mare de compuşi naturali cu structură 2,5-dihidroxi-para-benzo-chinonici. Pentru a da acestui argument valoarea sa reală trebuie avut în vedere faptul că acest fel de structură benzochinonică este sintetizată de taxoni aparţinând practic tuturor unităţilor sistematice mai importante. Din această cauză apare ca excepţională structura compusului (I) în care prin folosirea

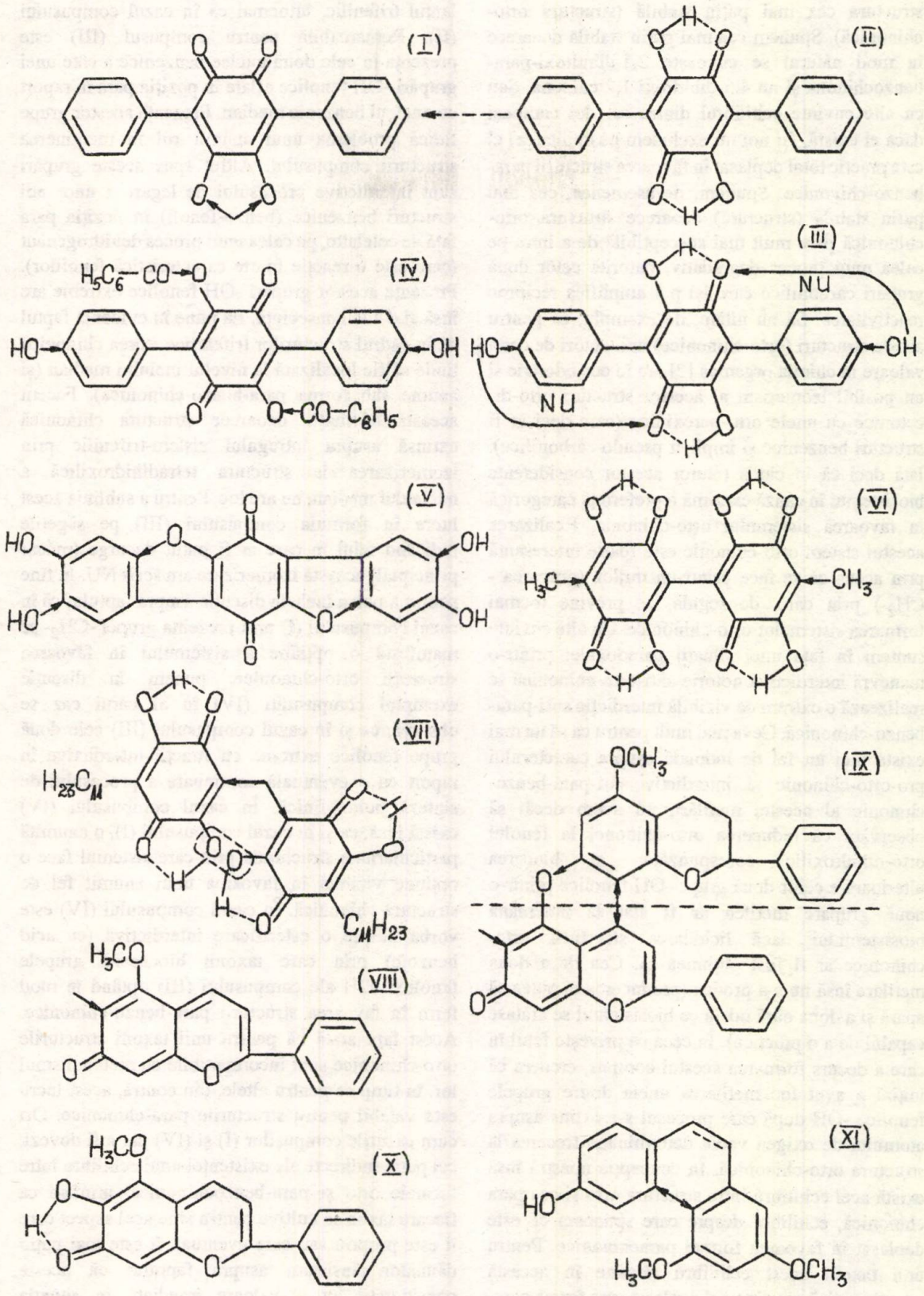


Fig. 1

grupării metilen, biosistemul optează pentru structura cea mai puțin stabilă (structura orto-chinonică). Spunem cea mai puțin stabilă deoarece în mod natural se cunoaște 2,5-dihidroxi-para-benzochinona și nu 4,5-dihidroxi-1,2 chinona. Sau cu alte cuvinte echilibrul dintre cei doi compuși dacă el există, (și noi nu excludem posibilitatea) el este practic total deplasat în favoarea structurii para-benzo-chinonice. Spunem, de asemenea, cea mai puțin stabilă (structură) deoarece structura orto-chinonică pare mult mai susceptibilă de a intra pe calea unui proces degradativ, datorită celor două grupări carbonilice care își pot amplifica reciproc reactivitatea. Să nu uităm, de exemplu, că pentru aceste structuri (orto-chinonice) unii autori de certă valoare în chimia organică [2] iau în considerație și un posibil izomerism al acestor structuri orto-dicetonice cu unele orto-peroxidice (care deci ar fi structuri benzenice și implicit pseudo-carbonilice). Iată deci că în ciuda tuturor acestor considerente biosistemul în cauză exprimă o preferință categorică în favoarea sistemului orto-chinonic. Realizarea acestui sistem orto-chinonic este foarte interesantă prin aceea că se face printr-un mijloc (gruparea -CH_2-) prin care, de regulă, se previne tocmai formarea sistemelor orto-chinonice. Cu alte cuvinte suntem în fața unei situații paradoxale: printr-o manevră interdictivă notorie anti-orto-chinonică se realizează o extrem de vizibilă interdicție anti-para-benzo-chinonică. Ceva mai mult pentru ca să nu mai existe nici un fel de îndoială asupra caracterului pro-orto-chinonic și interdictiv anti-para-benzo-chinonic al acestei metilări, nu avem decât să observăm că reducerea orto-chinonei la fenolul orto-dihidroxilic corespunzător și blocarea ulterioară a celor două grupe -OH fenolice printr-o nouă grupare metilen ar fi stat la îndemâna biosistemului dacă lichidarea structurii orto-chinonice ar fi fost obțiunea sa. Cea de a doua metilare însă nu s-a produs (producerea ei putea să apară și a doua oară odată ce biosistemul se arătase capabil de a o practica). În ceea ce privește felul în care a decurs formarea acestui compus, credem că inițial a avut loc metilarea uneia dintre grupele fenolice -OH după care procesul s-a extins asupra atomului de oxigen vecin determinând trecerea la structura orto-chinonică. În concepția noastră însă există acel echilibru între structura orto și cea para chinonică, echilibru despre care spuneam că este deplasat în favoarea formei parachinonice. Pentru unii taxoni acest echilibru rămâne în această situație, adică practic total deplasat spre forma para-benzochinonică, așa cum este cazul lui Agaricus atromentosus producătorul compusului (III) în a cărui structură este preferată configurația para-benzochinonică a nucleului benzenic median din lanțul trifenilic, întocmai ca în cazul compusului (II). Remarcabilă pentru compusul (III) este prezența în cele două nuclee benzenice a câte unei grupări -OH fenolice aflate în poziția para în raport cu nucleul benzenic median. Prezența acestor grupe ridică problema unui anumit rol în menținerea structurii compusului. Altfel spus aceste grupări sunt interdictive procesului de legare a unor noi structuri benzenice (benzo-fenoli) în poziția para față de celelalte, pe calea unui proces dehidrogenant (care este o reacție foarte caracteristică fenolilor). Prezența acestor grupări -OH fenolice extreme are însă și o altă consecință. Ea pune în evidență faptul că în cadrul structurilor trifenilice starea chinonică tinde să fie localizată la nivelul inelului median (și anume sub forma para-benzo-chinonică). Facem această afirmație deoarece structura chinonică extinsă asupra întregului sistem-trifenilic prin izomerizarea la structura tetradihidroxilică a nucleului median, nu are loc. Pentru a sublinia acest lucru în formula compusului (III) pe săgețile indicând felul în care ar fi putut decurge (măcar principial) această izomerizare am scris NU. În fine pentru a putea încheia discuția asupra faptului că în cazul compusului (I) prin prezența grupei -CH_2- se manifestă o opțiune a sistemului în favoarea structurii orto-chinonice, punem în discuție exemplul compusului (IV) în al cărui caz se observă, ca și în cazul compusului (III) cele două grupe fenolice extreme cu funcții interdictive în raport cu o eventuală continuare a procesului de sinteză poliolefinică. În cazul compusului (IV) există însă, ca și în cazul compusului (I), o anumită particularitate structurală prin care sistemul face o opțiune vizibilă în favoarea unui anumit fel de structură chinonică. În cazul compusului (IV) este vorba despre o esterificare interdictivă (cu acid benzoic) prin care taxonii blochează grupele fenolice -OH ale compusului (III) optând în mod ferm în favoarea structurii para-benzo-chinonice. Acest fapt arată că pentru unii taxoni structurile orto-chinonice sunt incompatibile cu metabolismul lor, în timp ce pentru altele, din contră, acest lucru este valabil pentru structurile para-chinonice. Ori cum cazurile compușilor (I) și (IV) par a fi dovezi, cel puțin indirecte ale existenței unui echilibru între formele orto și para-benzochinonice, urmând ca fiecare taxon să cultive pentru sine acel aspect care îi este propriu sau care eventual, îi este mai puțin dăunător. Insistăm asupra faptului că aceste considerații au o valoare imediată în situația derivaților bifenilici, pentru derivații mononucleari problema necesitând ceva mai multă atenție și evident, un plus de precizări . În fine pentru a

încheia discuția compușilor trifenilici și continuând ilustrarea celor prezentate anterior ne vom referi la interesantul compus (V), acidul teleforic. Acesta este în mod cert un compus trifenilic în care, ca și în compușii (III) și (IV), există grupe fenolice -OH terminale prin care sinteza polifenilică este interzisă spre deosebire de acești compuși în poziția orto față de aceste grupe -OH fenolice mai apare câte o a doua grupă -OH fenolică astfel încât extremitățile compusului sunt marcate de apariția unui potențial ortochinogen. Ceea ce constituie partea comună a compusului (V) cu compusul (IV) este în afara faptului de a fi sintetizați de taxoni foarte înrudiți (tot Hydnum în ambele cazuri) este opțiune în favoarea structurii parabenzochinonice a nucleului median. Numai că în această situație opțiunea este mult mai ferm exprimată, gruparea -OH fenolică făcând legătura eterică prin care se constituie nucleul furanic. Aceasta este după opinia noastră o eterificare dehidrogenantă (fapt pe care în figura 1-am marcat printr-o săgeată pornită de la atomul de oxigen al grupei fenolice -OH originare). În legătură cu acest compus mai atragem atenția asupra aplicării principiului structural al antiparalelismului asupra căruia am discutat în alte împrejurări [3]. Referindu-se însă la cele discutate cu prilejul prezentării compușilor lichenici furano bifenilici, facem observația că acest compus este o adevărată verigă de legătură, o fosilă biochimică tocmai prin structura sa difurano-trifenilică. El este un omolog superior al compușilor monofurano-difenilici sintetizați de licheni și constituie dovada faptului că acei derivați așa de specifici lichenilor se înrudesc prin această linie de conduită metabolică specifică nu numai cu micro dar și cu macro mycetele. O altă chinhidronă intramoleculară, compusul (VI) este un derivat bi-fenilic. În cazul structurii sale se observă în afara preferinței absolute pentru structura para-chinometanică și faptul că este vorba despre un biodimer (a cărui sinteză pare că este rezultatul unei dimerizări dehidrogenante prin care se formează legătura bifenilică), ceea ce este interesant este însă faptul că structura bifenilică este sever apărată de două grupe metil plasate la extremitățile sale, adică acolo unde un nou proces dehidrogenant ar fi condus la elongația catenară polifenilică. Dacă aceste grupe au alchilat monomerii înaintea dimerizării lor dehidrogenante sau au alchilat dimerul după formarea sa, faptul are doar o importanță secundară în fața concluziei asupra rolului lor interdictiv față de o eventuală continuare a elongării structurii difenilice. Să mai reținem de asemenea faptul că celor două grupe metil le mai revine, spre deosebire de compușii (III), (IV) și (V), și un alt rol interdictiv și anume acela de a preveni formarea unui sistem chinonic extins (respectiv o *p-p'*-difenochinonă). Cu alte cuvinte radicalii $-CH_3$ obligă la individualizarea nucleară a stării chinonice excluzând posibilitatea instalării în acele poziții a unor grupe fenolice -OH care să permită formarea unei structuri difenochinonice. Un caz deosebit de interesant de biomerizare pe care la un moment dat am numit-o formaldehidică [4] este cel al compusului (VII), vilangina care este găsită în fructele de Embelia ribes unde se găsește și compusul monomer, embelina. Așa cum se poate constata compusul este bis-para benzo chinonic. Formarea sa din monomer este dincolo de orice discuție singurul aspect care necesită discuție fiind felul în care decurge acest proces. Dacă se va considera formula monomerului este evident că singura poziție liberă a acestuia este cea în care în structura dimerului se produce legarea celor două jumătăți prin puntea metilenică. Posibilitatea metilării acelei poziții intră oricum în discuție. Problema rămâne dacă apoi va urma un nou proces alchilant prin care această grupare metil să lege și cel de al doilea element structural (monomer): spunem că este vorba despre o problemă deoarece în unele situații discutate atunci când am prezentat unuii compuși produși de feriga Aspidium [5] faptul apărea ca evident. Totuși, în cazul de față, structura difenolică a monomerilor face mult prea atractiv un proces de condensare cu aldehida formică, pentru a putea să trecem pe lângă el ca și când nu ar exista. Și aceasta cu atât mai mult cu cât asemenea condensări de tip de bachelită nu numai că nu sunt necunoscute plantelor, dar ceva mai mult, le sunt chiar obligatorii, odată ce își sintetizează ligninele constitutive tocmai prin ele. Nu în ultimul rând înclinăm spre această explicație cunoscând faptul că unele procese formilante (care introduc radicalul formil, derivat de la aldehida formică) sunt și ele destul de bine cunoscute. Cu alte cuvinte monomerul poate foarte bine să se facă obiectul unei condensări aldolice cu aldehida formică, iar gruparea hidroxi-metil să reacționeze mai departe cu o nouă moleculă de monomer eliminând apă în mod crotonizant. Un asemenea proces, care în mod global ar fi o condensare crotonică trimoleculară, ar putea fi intermediat de un sistem enzimatic la a cărui funcționare ar putea participa și bine cunoscutul său cofactor, acidul tetrahidrofolic, notoriu intermediator și de grupe CH_2O (sub forma unei grupe $-CH_2-$ din structura sa). Faptul obiectiv însă rămâne: compusul se formează din doi monomeri (care există în biosistem în stare liberă) formează din doi monomeri (care există în biosistem în stare liberă) și o grupare $-CH_2-$ care

apare în structura dimerului după sinteza sa în același biosistem. Tot cazul unui biodimer va fi prezentat și în cele ce urmează, prezența grupelor metil fiind și în această situație deteminantă pentru producerea sau, din contră, interzicerea procesului biodimerizării. Este vorba despre compușii (VIII) și (IX) aflați în relația monomer-dimer. Există însă o deosebire destul de mare între compușii (VI) și (VII) ambii tot niște biodimeri, și compusul (IX), care și el este un biodimer. Această diferență constă în faptul că în timp ce primii doi compuși sunt simetrici și la rândul lor cei doi monomeri care îi compun au (cu excepția componentelor lor (alchilice) o anumită simetrie, în cadrul căreia structura chinonică și cea fenolică sunt într-un echilibru desăvârșit fiind în fapt inseparabile. Asupra acestui fapt s-au făcut referiri în lucrare [6]. În privința compusului (IX) lucrurile stau cu totul altfel. Cele două unități monomerice sunt fiecare individualizarea câte unui tip de structură. Astfel monomerul din partea superioară a formulei reprezintă partea redusă, el având o structură tipică de flavonă, în timp ce monomerul din partea inferioară are o structură izoflavonică (derivată, evident, de la un precursor proantocianic). O asemenea structură face din compusul (IX) un fel de chinhidronă intramoleculară dar în același timp și o structură tipică de colorant în care aceeași unitate structurală se prezintă odată în forma sa oxidată iar altădată în forma redusă cele două unități fiind legate într-un fel oarecare. Așa cum se observă cuplajul celor două unități monomerice se face prin intermediul a două legături care închid un al treilea heterociclu piranic (unul dibenz piranic). Una dintre aceste legături este o legătură carbon-carbon (reprezentată în formulă printr-o săgeată amficefală) și se formează probabil printr-un proces dehidrogenant. Acest mecanism de formare ar fi perfect concordant cu structura floroglucinică a ciclului din monomerul superior (cel hidrogenat). Cea de a doua legătură, dar care de fapt ar putea fi prima care s-ar fi format, este legătura eterică prin care se închide cel de al treilea ciclu piranic. În privința grupei metilice a grupei metoxil va trebui să admitem că ea are un rol interdictiv asupra unui nou proces eterificant care ar fi putut determina atașarea unei noi molecule de monomer care mai apoi ar fi putut să se lege la structura pentaciclică a dimerului printr-un nou ciclu piranic format pe calea unui proces dehidrogenant generator al unei legături carbon-carbon. Mai puțin clară pare însă rațiunea pentru care în structura monomerică oxidată a fost introdusă la nucleul benzenic al structurii benzopiranice, o grupare $-CH_3$ (căci noi susținem că această grupare $-CH_3$ este introdusă într-o etapă secundară a sintezei monomerului). Interesantă apare din această perspectivă și structura compusului (VIII) un compus care are multe în comun cu sparasolul. Compusul este pur și simplu un monomer oxidat (metilat la nucleu ca și compusul dimeric în aceeași parte oxidată) dar care prezintă la gruparea -OH fenolică o metilare pe care o considerăm interdictivă pentru procesul biodimerizării după schema rezultată din structura compusului (IX). Este evident că această grupare metil blochează procesul biodimerizării. Un compus foarte înrudit, compusul (X) apare într-un alt taxon și este fără îndoială un compus în care grupa metil a structurii metoxilice are același rol interdictiv. De fapt în respectivul (taxon până în prezent nu a fost găsit un biodimer analog compusului (IX). În locul grupării metil din compusul (VIII) în structura compusului (X) apare o grupare -OH (care desigur formează o L_H cu atomul de oxigen chinonic, determinând apariția unui ciclu chelatic de cinci. În aceste condiții gruparea metilică are nu numai un rol interdictiv față de procesul biodimerizării, dar de asemenea și un rol interdictiv față de procesul biodimerizării, dar de asemenea și un rol interdictiv față de formarea unei L_H (căci în absența grupei $-CH_3$ metoxilice compusul ar fi putut adopta o structură "coroană" care ar fi conținut două structuri chelatice). Se constată un element comun compușilor (VIII), (IX) și (X) și anume acela că în toate aceste cazuri componenta ligninică a structurii flavonice (flavanice) este în gradul zero de evoluție ceea ce pentru noi are semnificația faptului că cei trei compuși fac parte dintr-un metabolism aflat abia la începuturile evoluției sale. În privința structurii compusului (XI) orchinolul, care este o fitoalexină, adică un compus din categoria substanțelor antibiotice, facem observația că are o structură înrudită vizibil cu alte două substanțe cu aceeași funcțiune fiziologică. Una dintre acestea este acidul aristolohic la care se observă același schelet fanantrenic (numai că un schelet fenantrenic propriu-zis și nu unul hidrogenat în poziția 9-10). O altă substanță înrudită (și totodată cam cu același tip de efect fiziologic) este petrostilbenul (din Pterocarpus santalinus și multe alte soiuri unde atinge în lemn concentrații de până la 5%). Acesta este de fapt un izomer al orchinolului în care probabil că se și transformă în anumite condiții așa cum am arătat deja în altă parte. În temeiul acestui fapt (și nu numai) tindem să credem că cele două grupe metil sunt introduse în structura orchinolului înainte ca acesta să ajungă la configurația 9-10 dihidrofenantrenică. Rămâne desigur, întrebarea care este rațiunea acestor metilări în condițiile în

care ele nu influențează proprietățile fiziologice nici în cadrul structurii stilbenice, nici în cadrul celei fenantrenice. Pentru moment, cel mai logic răspuns ar fi acela că sensul acestor procese metilative ar trebui căutat în etapa de sinteză primară a derivatului stilbenic (sinteză care are toate șansele de a fi tot una acetogeninică). În figura 1 a fost figurat printr-o săgeată punctată cursul sintezei acetogeninice. Săgeata amficefală indică legătura carbon-carbon formată prin izomerizarea derivatului stilbenic (a cărui legătură dublă sacrificată în cursul procesului de izomerizare a fost reprezentată printr-o linie punctată care dublează legătura simplă care unește atomii de carbon din pozițiile 9 și 10). O altă situație în care grupele $-CH_3$ realizează un proces de stabilizare din cadrul anumitor structuri. Câteva dintre aceste situații sunt redate în figura 2 unde mai pot fi găsite și alte metilări dintre cele mai interesante. Compușii din figura 2 sunt în ordinea prezentării lor: (XII)-cavainã; (XIII)-dihidrocavainã; (XIV)-metisticinã; (XV)-dihidro-metisticinã; (XVI)-lagoninã și (XVII)-izometisticinã (toate din rădăcini de Piper methysticum); (XVIII)-hispidinã (din Polyporus hispidus); (XIX)-4-metoxi-p-cotoinã (din lemnul de Aniba firmula); (XX)-α-metil Δ α,β butendida (XXI)-eugeninã (din Eugenia caryophyllata); (XXII)-linderona I și (XXIII)-linderona II (din rădăcinã de Lindera pipericarpa) și (XXIV)-acidul croconic. După cum se poate constata mulți dintre acești compuși sunt sintetizați în cadrul metabolismului unui taxon (Piper) pentru care este foarte caracteristică desfășurarea procesului de SCF. În privința primilor doi compuși, adică (XII) și (XIII), în afara unei structuri comune și a unei diferențe inscriptibile în mod caracteristic în secvența Lynen se poate observa existența unei grupe metoxil care substituie atomul de hidrogen al unei legături duble. În aceste condiții se poate vorbi despre un proces metilativ interdictiv prin care este fixată o structură cetoenolică. Partea interesantă este că și la celălalt capăt al legăturii duble este o structură enolică (de astă dată una aldoenolică) pe care o fixează de data aceasta un proces esterificant. În aceste condiții dacă se va hidroliza legătura cea mai sensibilă (legătura esterică) și deci va rămâne legătura metil-eterică va urma că izomerizarea legăturii duble va avea ca rezultat apariția unei structuri aldehidice la extremitatea catenei. Această grupare aldehidică va fi legată de un atom de carbon care poartă o grupare metoxilică. Cu alte cuvinte este vorba despre derivatul o-metilat al unei α-hidroxi aldehide, adică un compus echivalent unui acid carboxilic. De fapt admițând producerea unei deshidratări la nivelul acestei grupe -OH și al atomului de hidrogen al grupei -CHO ar urma că trebuie să apară o aldocetenă compus de o reactivitate extrem de mare și care printr-o reacție de hidratare ar duce la formarea acidului carboxilic echivalent (tot la același rezultat s-ar ajunge dacă gruparea -OH eterificată de gruparea $-CH_3$ s-ar elimina cu un atom de hidrogen de la cealaltă extremitate a legăturii duble și ar urma apoi procesul saponificării. În fine aparte de aceste considerații, gruparea $-CH_3$ are un caracter evident interdictiv anticetonic obligând la menținerea structurii cetoenolice. Considerând că procesul sintezei acestor doi compuși este o SCF vom observa că ultimele două unități sunt malonil și acetil. Gruparea metoxilică însă ocupă o poziție anormală față de modelul general al sintezei acetogeninice formarea ei fiind rezultatul unui proces sintetic secundar. Pentru a sublinia acest lucru în formulele celor doi compuși legătura grupării $-OCH_3$ cu atomul de carbon al legăturii duble a fost reprezentată printr-o săgeată care înțeapă heterociclul la nivelul primului atom al legăturii duble (în sensul desfășurării sintezei acetogeninice). În mod global prezența grupării metoxilice apare ca rezultatul izomerizării unității finale de la forma $-CH_2-COOH$ la $-CH(OH)-CHO$. Considerarea următoarei perechi de compuși, adică (XIV) și (XV), ne prilejuiește observația că aceștia sunt, unul față de celălalt, exact în aceeași relație în care erau compușii (XII) și (XIII) motiv pentru care și în această situație vor fi valabile aceleași considerații referitoare la sinteza Lynen. În privința acestor doi compuși apar două elemente diferite. Un prim element este reprezentat de existența a două grupe fenolice -OH ortopoziționate și care sunt ambele alchilate printr-o aceeași grupare $-CH_2-$ formând un pentaheterociclu cu doi heteroatomi (ambii de oxigen). Dacă se va face abstracție de acest element structural cele două perechi de compuși vor putea fi considerate ca fiind izomere de sinteze în sensul că în timp ce pentru prima pereche de compuși ultimele unități sunt în ordinea participării lor la sinteză $C_3 \longrightarrow C_2$, pentru cea de a doua pereche de compuși ultimele două unități sunt aceleași numai că în ordinea inversă, adică $C_2 \longrightarrow C_3$. Se va observa faptul că și în această situație există grupe $-CH_3$ care alchilează grupări -OH cetoenolice, manifestând prin urmare o funcțiune interdictivă în raport cu formarea unei structuri cetonice. Este, de asemenea, în egală măsură posibil ca unitatea C_3 să fie unitatea cu care începe sinteza iar această unitate să fie o unitate C_3 propanoică. În această situație distribuția atomilor de oxigen în lungul catenei se va dovedi a fi una caracteristică sintezei acetogeninice. Din aceeași grupă de sinteză

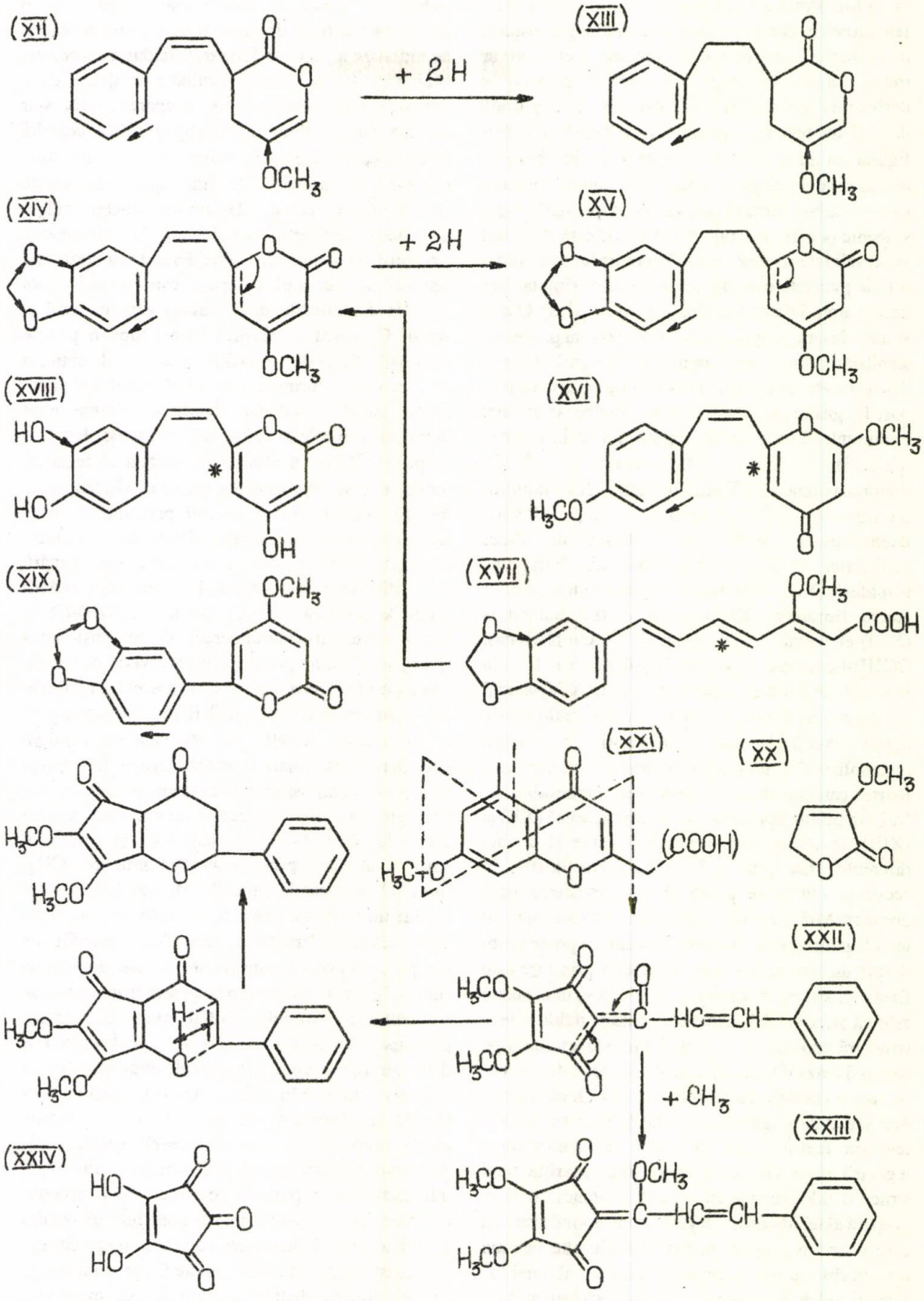

(XII)
+ 2H
(XIII)
OCH3
(XIV)
+ 2H
(XV)
OCH3
(XVIII)
HO
HO
OH
(XVI)
H3CO
OCH3
(XIX)
OCH3
(XVII)
OCH3
COOH
(XXI)
(COOH)
(XX)
OCH3
H3CO
H3CO
(XXII)
HC=CH
+ CH3
(XXIII)
OCH3
HC=CH
(XXIV)
HO
HO

Fig. 2

cu compușii (XIV) și (XV) este și compusul (XVI) care pare să aibă o importanță cu totul specială în elucidarea mecanismului formării acestor compuși. Prezența grupei -OCH_3 în poziția în care se găsește ca în nucleul benzenic pare să fie dovada începutului sintezei acetogeninice (deci a ciclului) prin condensarea unei grupe CH_3-CH_2-COOH. De altfel această grupă -OCH_3 pare să fie și răspunsul la întrebarea: care dintre cei doi atomi de oxigen este "băștinașul" și care "veneticul"? Se pare că atomul de oxigen originar este cel din poziția *para* în raport cu catena laterală. Nu este exclus ca, după introducerea celei de a doua grupe -OH fenolice, gruparea metil a grupei metoxilice să alchilez și această grupare fenolică -OH nou venită în structura moleculei. Dar poate cel mai interesant fapt de structură al compusului (XVI) îl constituie existența structurii γ-pironice. Dacă se va examina structura unității heterociclice a acestui compus și se va compara cu structurile corespunzătoare ale compușilor (XIV) și (XV) se va observa faptul că grupa metil metoxilică a acestor compuși interzice formarea unei structuri di hidro-γ- pironice. În acest sens ar putea fi, deci, vorba despre o grupare metil interdictivă anti di-hidro-γ-pironică. În structura compusului (XVI) prezența grupării metoxil (și deci radicalul -CH_3) din poziția α liberă a structurii piranice duce la concluzia că gruparea -CH_3 blochează echilibrul ceto-enolic în favoarea formei enolice (așa cum o făcea și în cei doi compuși anteriori, însă pentru gruparea cetonică piranică) și totodată în favoarea structurii γ-pironice. Să remarcăm cel puțin în treacăt, faptul că adiția unui mol de HCl la acest ciclu (adică protonul la atomul de oxigen cetonic) ar duce la formarea unei sări de oxoniu, cam în felul antocianilor. În absența grupei -CH_3 a grupei -OCH_3 din poziția α, procesul este de neconceput. Se poate deci spune că metilarea interdictivă are funcțiunea de formare și stabilizare a structurii γ-pironice. Totodată (și nu în ultimul rând) acest proces metilant este de o importanță excepțională datorită faptului că este unul din puținele exemple de compuși naturali în care se observă o structură enol carboxilică și care în principiu ar corespunde formulei generale $R-CH=C\begin{matrix}OR'\\OR''\end{matrix}$, care ar putea trimite la ideea de acid anhidro-orto-carboxilic (admițând formarea sa prin eliminarea unui mol de apă între structura orto-carboxilică (printr-una dintre cele trei grupări -OH ale sale) și atomul de H al atomului de carbon din poziția α. Desigur, continuând pe această linie, s-ar putea considera și situația deshidratării totale care ar duce la un compus de forma R-C≡C-OR' (care ar fi forma deshidratată a unui ester, nu numai a unui orto ester). Oricum prezența acestei structuri enol-carboxilice substituite, prin care se realizează structura γ-pironică, pune o problemă ceva mai generală cu adresă la apartenența taxonomică a biosistemului sintetizat. Aceste procese metilative prin care unul și același taxon când interzice când, din contră, obligă formarea structurilor γ-pironice sunt după cum se vede foarte subtile în determinarea structurii compușilor. Ele probează un potențial informațional cu adevărat superior pe care de exemplu, la floropironă și floraspironă în mod categoric nu le întâlnim datorită caracterului inferior al acestor taxoni (ferigi). Tocmai procesele metilative se dovedesc mijlocul de manifestare a superiorității evolutive a taxonului în discuție (Piper methysticum). Putem afirma că prin folosirea atât de nuanțată, precisă și competentă a acestor procese metilative taxonul își ilustrează valoarea sa ridicată a potențialului informațional, el reușind o performanță chimică de excepție: interpretarea structurii carboxilice în sensul formei sale enolice în scopul propriu de a constitui un sistem γ-pironic. În fine ultimul compus, compusul (XVII), pentru care propunem numele de izo-metisticină este deosebit de interesant prin posibilitatea sa de a se transforma în metisticină printr-un proces intramolecular de adiție a grupei -OH carboxilice la legătura dublă marcată în formulă prin asterisc. Acest proces de autoadiție ar putea fi, după convingerea noastră, procesul natural al formării metisticinei. În privința aceasta, compusul sugerează și alte mecanisme înrudite de formare a altor compuși. Astfel, compusul (XVI) ar putea fi și el format prin adiția grupei -COO-CH_3 (evident hidratând gruparea sa CO) la o legătură triplă care printr-o asemenea adiție ar deveni legătura dublă marcată în formula compusului printr-un asterisc. Formarea unei asemenea legături triple este perfect inscriptibilă sintezei acetogeninice, prezența grupei -OCH_3 din structura compusului (XVII) fiind o dovadă suficient de ilustrativă a acestei posibilități (mai ales dacă ținem cont de faptul că ambii compuși fac parte din metabolitii aceluiași taxon). Trecând la compusul (XVIII), hispidină, trebuie să atragem atenția asupra faptului că el este prezentat pentru a constitui termen de comparație în raport cu metisticina, compusul (XIV), față de care manifestă o totală absență a grupelor -CH_3 și -CH_2-. Compusul nu are nici grupa -CH_2 prin care să anuleze potențialul ortochinogen al celor două grupe -OH fenolice vecine, după cum nu are nici una din grupele -CH_3 care să blocheze structura enol-cetonică sau pe cea enol-carbonilică. În acest fel, adică prin comparație cu metisticina, compusul

(XIV), şi cu iagonina, compusul (XVI), hispidina lasă impresia unei sinteze nefinisate. Acest lucru poate fi considerat ca adevărat dacă ţinem seama de poziţia sistematică inferioară a taxonului care sintetizează acest compus. Ceva mai mult dacă se va proceda la deschiderea hidrolitică a ciclului lactonic piranic şi se vor avea în vedere trecerile fireşti la formele cetonice va rezulta un compus de forma Ar -HC=CH-CO-CH_2-CO-CH_2-CO-OH ceea ce nu mai trebuie să spunem că demonstrează caracterul foarte specific unei sinteze acetogeninice foarte puţin evoluate, singurul element de sinteză secundară fiind numai introducerea (din ce raţiuni?) a celei de a doua grupe fenolice -OH. Iată cum utilizarea proceselor metilative se constituie într-un element informaţional specific evoluţiei sintezei biochimice a taxonilor, caracterizându-i pe cei mai evolutivi şi lipsind celor mai puţin evolutivi (Polyporus hispidus producătorul hispidinei). În fine, pentru a încheia cu analiza structurii hispidinice facem precizarea că legătura dublă heterociclică marcată în figură prin asterisc este rezultatul eliminării apei între gruparea -OH aflată la extremitatea unei LD_D (legături duble directe) şi gruparea -COOH sau încă şi mai probabil al adiţiei grupei -OH a funcţiunii carboxil, la legătura triplă pe locul legăturii duble marcată prin asterisc. De altfel şi compuşii (XIV) şi (XV) se formează ca structuri heterociclice, tot pe calea adiţiei carboxilice la LD_D. Aproximativ din aceeaşi grupă de compuşi face parte şi compusul (XIX) care este şi el rezultatul unei sinteze acetogeninice care începe cu o unitate C_3 propionică, şi a cărui structură poate fi observată o structură -CH_2- interdictivă, anti-orto-chinonică şi structura -CH_3 interdictivă anti cetonică. Ceea ce este remarcabil în acest caz este fenomenul opţiunii exprimate prin procesul metilării. În principiu erau posibile două procese metilative: unul la nivelul primei unităţi carbonilice enolizate (în sensul propagării SCF) şi celălalt la nivelul grupării -COOH (după modelul iagoninei). Din considerente specifice biochimiei taxonului a fost preferată prima variantă astfel încât metilarea devine interdictivă anti γ-pironică. Indiferent de această opţiune prezenţa celor două alchilări C_1 la un taxon superior ilustrează încă o dată rolul metilării ca proces marcator al evoluţiei taxonilor. O situaţie interesantă de metilare interdictivă anticetonică o reprezintă şi structura deosebit de simplă a compusului (XX) pe care am reprezentat-o tocmai datorită acestui aspect. Structurile relativ simple necesită pentru controlul sintezei lor potenţialul informaţional deosebit de ridicat. Acest lucru concordă perfect cu caracterul evoluat al taxonului care produce acest compus.

Dacă vom examina structura compusului (XXI) a cărui sinteză urmează modelul sifulinic (fără însă a ajunge şi la sinteza nucleului benzenic vom constatat faptul că procesul metilativ, de fapt unicul, se adresează singurei grupe CO care nu participă (condensativ) realizarea structurii caracteristice a compusului. În fine, reţinem, cu titlu de bun de inventar, faptul că sinteza compusului decurge prin intermediul unui compus hexa-acetilic (aşa cum reiese din săgeata punctată care în formula compusului separă unităţile -CH_2-CO-. Chiar şi atunci când sinteza acetogeninică are un curs foarte simplu (în cazul plantelor superioare) procesele metilative tind să o definitiveze blocând eventualele reacţii de reversie spre originile procesului. Eventuala degradare de tip retroacetogeninic a acestor compuşi urmează să fie precedată de un proces caracteristic demetilant. Situaţia reaminteşte foarte insistent procesul transformării ADN care pe calea metilării ajunge de nerecunoscut pentru agresorii virali. Structurile ultimilor doi compuşi (XXII) şi (XXIII) îşi datorează proceselor metilante în foarte mare măsură individualitatea lor, care este una cu totul excepţională. Este extrem de vizibil faptul că printr-un proces de metilare este valorificată una dintre posibilităţile de enolizare cetonică a compusului (XXII) care ajunge astfel (XXIII). Nu ar fi prima oară când intervenţia unui proces metilant în echilibru ceto-enolic permanentizează structura enolică. Interesant este legătura dublă care se formează prin această enolizare căci ea face ca structura ciclopentanică formată să amintească structura acidului croconic, compusul (XXIV) şi totodată sistemele chinometanice. De altfel, ţinând cont de această analogie (dar nu numai de ea), credem că această structură croconică provine dintr-una de tip rodizonic (ne referim a acidul rodizonic, derivatul hexanic tetracetoendiolic). De altfel o foarte sumară examinare a structurii compusului (XXII), care pune în evidenţă prezenţa unei structuri cinamilice (legată de structura ciclopentanică) trimite la frecvenţa foarte mare a compuşilor care au acelaşi plan structural însă care conţin în locul structurii ciclopentanice, una ciclohexanică (de obicei aromatică). Iată însă că în momentul de faţă ne găsim în faţa excepţiei, care însă ar putea avea originea tot în regula ciclului hexanic. Elementul cu adevărat special rămâne însă oxidarea atât de avansată a structurii ciclice. Înainte de orice alt comentariu trebuie reţinută metilarea dublă a structurii endiolice. Aceasta este evident, o manevră cu consecinţe interdictive certe în raport cu dezvoltarea potenţialului ortochinogen al acestei structuri (într-un ciclu care şi aşa este practic la

ultima limită a oxidării), dar în același timp și o manevră interdictivă de o altă natură. Este vorba de faptul că prin această metilare sunt blocați cei doi atomi de H oxidrilici posesorii unei foarte mari acidități. Iată deci o manevră metilantă cu consecințe directe asupra acidității compusului. Ca un fapt interesant și care ilustrează potențialul informațional intrinsec foarte ridicat al acestui compus am considerat și o a doua posibilitate de reacție a acestei enolizări cetonice a uneia din grupele carbonilice ale structurii ciclopentanice. Enolizarea unei asemenea grupe (un proces în fond foarte probabil) urmată de adiția intramoleculară la legătura dublă a radicalului cinamil (un proces foarte frecvent și în foarte mare măsură calea de sinteză a derivaților flavonici și flavanici) ar duce la o structură dintre cele mai interesante, adică o structură fulveno-flavanică (în cazul legăturii triple la nivelul radicalului cinamil structura ar fi chiar fulveno-flavonică).

Bibliografie

1. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (București), **48**, nr. 3, 1997, p. 256
2. NENIȚESCU, C.D., Chimie organică, **II**, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1963, p. 450
3. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (București), **44**, nr. 12, 1993, p. 1088
4. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (București), **47**, nr. 10, 1996, p. 976
5. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (București), **48**, nr. 2, 1997, p. 165

REVISTA DE CHIMIE

Redacția CHIMINFORM DATA S.A., București, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202
telefon: 637 25 93 sau 637 65 00 int. 16
cont virament 401440101, B.C.R., Filiala Plevnei, București,
cont valută 472.101.600.680, B.C. R., Filiala sector VI
cod fiscal 434 344

Corectura: Amelia Constantinescu
Tehnoredactare computerizată : Mihaela Bejan

Editare : CHIMINFORM DATA S.A.

PERUSE THE ROMANIAN PUBLICATIONS:

REVISTA DE CHIMIE

materiale plastice

which keep you informed about the most recent progress achieved in the field of chemical processes, chemical engineering and chemical equipment research; these magazines also publish articles concerning the production scientifical organization, products quality, new products and grades, technical personnel training and specialization.

On request, the editorial staff can dispatch the whole translation of entire articles or more complete abstracts.

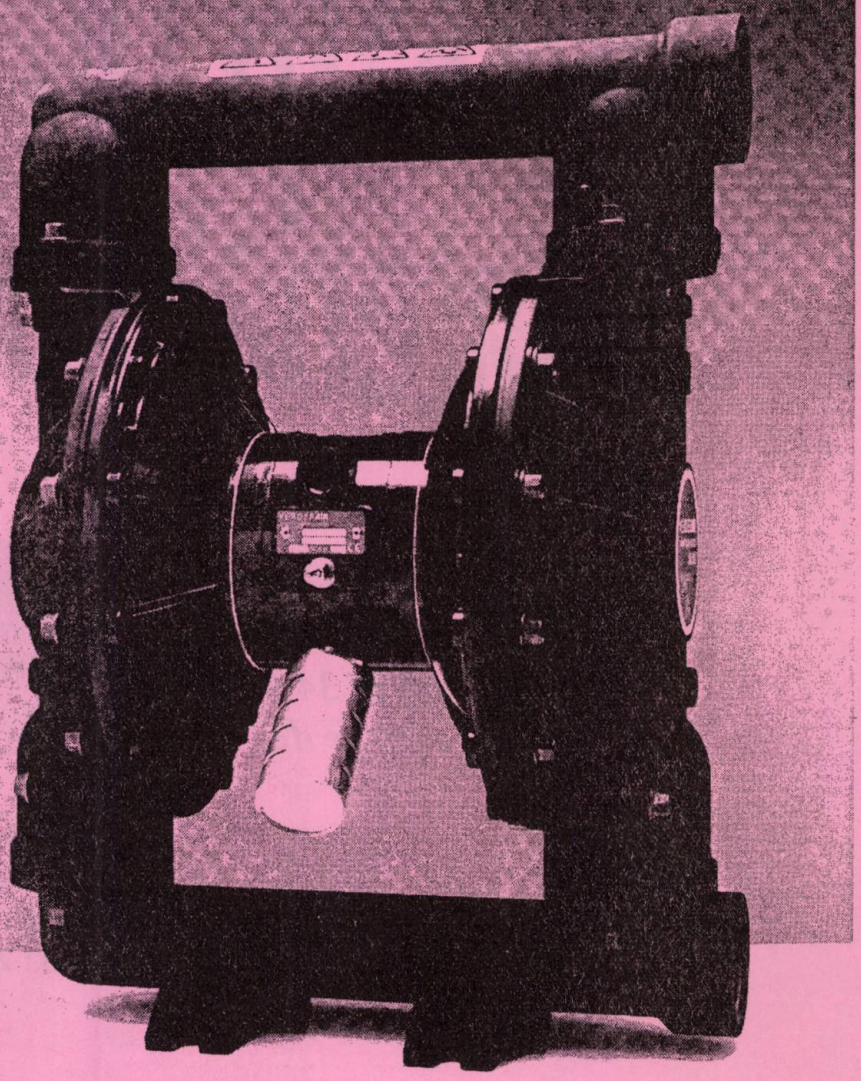
Subscriptions can be made at the following address:
CHIMINFORMDATA S.A. ROMANIA, Bucharest,
139, Calea Plevnei, sector 6, POB 12-202,
Telephone: 40+(0)1 637 65 00/16 or 40+(0)1 637 25 93,
Fax: 40+(0)1 222 91 65

Subscription price : US$ 144/Yr. for **Revista de Chimie**

US$ 60/Yr. for materiale plastice

MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖNYVTÁR 1863 ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖZPONT

Fiabilitate



Noi suntem convinsi de calitatea produselor noastre - indata ce veti incerca aceasta pompa, veti simti si Dumneavoastra la fel!

Daca intâmpinati dificultati legate de vehicularea lichidelor, va rugam sa ne sunati. Pompele VERDERAIR ofera solutia optima, in orice domeniu al industriei.

VERDERAIR

Avantaje:

- Distribuitorul nostru de aer este sigur, nu necesita consum de ulei si este rezistent la intreruperi repetate ale functionarii, chiar in conditii dificile, ca de exemplu vehicularea lichidelor cu viscozitati mari la contrapresiune ridicata.
  Geometria camerelor de aer ajuta la eliminarea cristalelor de gheata
- Acoperirea anodica si epoxi a corpului pompei, atat in interior, cat si la exterior, ofera o inalta rezistenta la coroziune
- Asamblarea cu suruburi a camerelor membranei garanteaza lipsa scurgerilor (pierderilor de lichid)
- Toate clemele (dispozitivele de fixare) sunt confectionate din otel inoxidabil
- Standarde Europene; flanse (bride) DIN sau filete BSP

Solutions in Pumping technology

In plus, VERDER ofera o garantie de doi ani, expertizarea procesului Dumneavoastra si un excelent service pentru toate produsele.

Pentru mai multe informatii, va rugam contactati

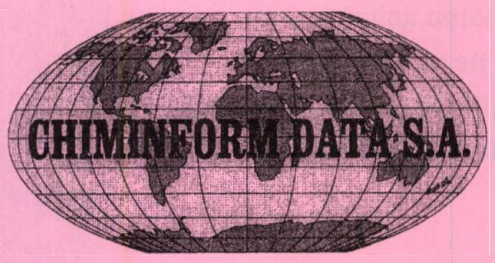
VERDER

VERDER Romania s.r.l., Soseaua Viilor no. 79, Sector 5, Bucuresti, Romania, Tel.: 40 1-335 45 92, Fax: 40 1-337 33 92
A - Wien • B - Temse-Elversele • CZ - Praha • D - Haan • F - Eragny s/Oise • GB - Leeds • N - Tistedal • NL - Vleuten • PL - Wroclaw • RO - Bucuresti
* pot fi aplicate anumite restrictii
Filiale: USA: 610-429-4200

REVISTA DE CHIMIE

materiale plastice

Singurele reviste de specialitate care se difuzează în 34 de ţări, editate de



Calea Plevnei nr.139, sector 6
77131, C.P. 12 - 202
Telefon: 6 37 25 93
Fax: 222 91 65

Oferă celor interesaţi posibilitatea de a insera în paginile lor

RECLAME

în limba română şi în limbi de circulaţie internaţională, pentru orice fel de activitate, pe baza materialelor clienţilor sau a propunerilor acestora !

INFORMÁCIÓS KÖNYVTÁR 1863 ORSZÁGOS MŰSZAKI

SOCIETATEA COMERCIALA
"TURNU" - S.A.
TURNU MĂGURELE

TEL. (047)412620,411320 - FAX (01)3123693

UNA DIN MARILE UNITAŢI PRODUCĂTOARE DE INGRĂŞĂMINTE CHIMICE DIN ROMÂNIA CU PESTE 30 DE ANI ACTIVITATE ÎN DOMENIU .

PRODUCE SI COMERCIALIZEAZA :

- ACID SULFURIC TEHNIC
- ACID FOSFORIC TEHNIC
- ACID AZOTIC
- SARURI DE FLUOR
- SULFAT DE ALUMINIU
- INGRASAMANT FOLIAR
- AMONIAC TEHNIC
- AZOT LICHID
- OXIGEN TEHNIC
- UREE
- AZOTAT DE AMONIU
- NITROCALCAR GRANULAT SI PERLAT
- INGRASAMINTE COMPLEXE CU SOLUBILITATE TOTALA IN APA (DAP, NP si NPK)
- INGRASAMINTE COMPLEXE CU SOLUBILITATE PARTIALA IN APA (NITROFOSFATI , NP si NPK)

- PARTENER DE INCREDERE IN AFACERI CU FIRME DIN PESTE 50 DE TARI
- AMPLASAMENT IDEAL - POSIBILITATEA UNUI TRANSPORT FLUVIAL
- OFERA LA EXPORT MARI CANTITATI DE :

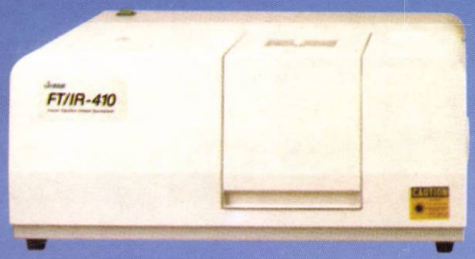
  - UREE
  - NITROCALCAR
  - INGRASAMINTE COMPLEXE

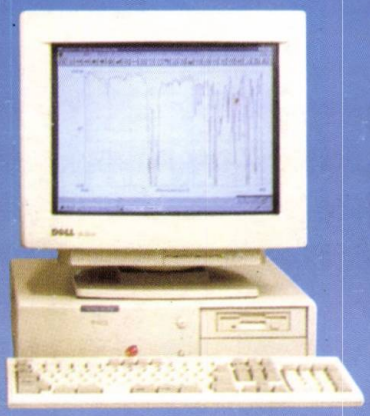
NU EZITATI SA NE CONTACTATI !
ADRESA NOASTRA ESTE:
S.C. TURNU S.A.
TURNU MAGURELE
STR. PORTULUI, NR. 1, COD 0750
TELEORMAN

JASCO® JApan Sectroscopic COmpany

Noile spectrofotometre infraroşu

Seria FT-IR 400 şi 600
FT-NIR
FT-RAMAN
MICRO-FT-IR



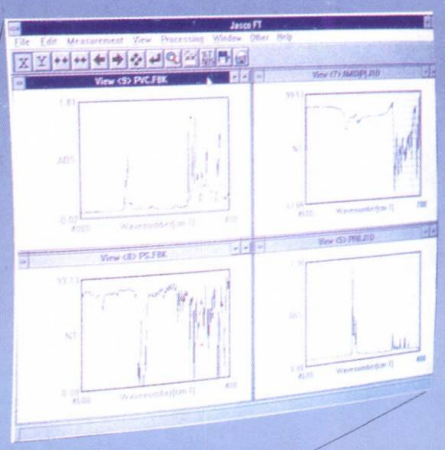


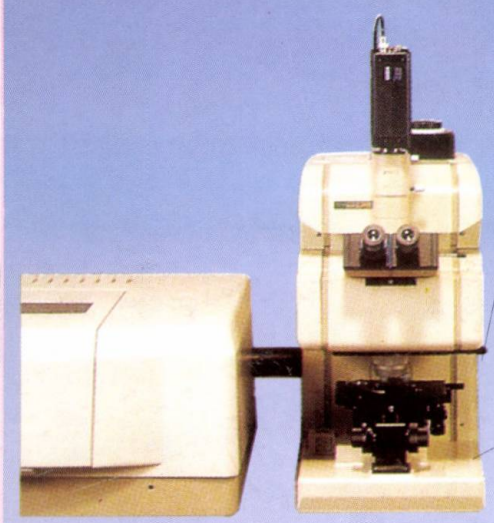
JASCO FTIR 430

- ❖ domeniu spectral: 7800–400 cm^{-1} (opţional 4600–220 cm^{-1})
- ❖ rezoluţie maximă: 0.5 cm^{-1}
- ❖ o nouă sursă de lumină patentată cu temperatură ridicată
- ❖ detector standard DTGS opţional MCT
- ❖ nou pachet software de control şi achiziţie date sub Windows '95

JASCO FTIR 620

- ❖ domeniu spectral: 7800-350 cm^{-1} (opţional 15000-50 cm^{-1})
- ❖ rezoluţie maximă: 0.25 cm^{-1}
- ❖ detector standard DLATGS, opţional MCT, InSb





Opţiuni:

- ❖ conectare la microscop
- ❖ conectare FT-Raman
- ❖ interferometru vacuumabil

Noi preţuri, mai atractive

Producător:
JASCO International Ltd.
Sennin-cho 2-home, Hachioji,
Tokyo, 193, Japan

Reprezentant:
ABL&E Jasco Romania
Fîntînele 30, Cluj-Napoca
Tel./Fax: 064-187426 • E-Mail: ablerom@re.ro

E 1446
FF
8 000000 415479

CHIMINFORM DATA S.A.

Iunie 1997, vol.48
Chem. Abs.
RCBUAU 48 (6) - 1997
ISSN 0034 - 7752

REVISTA DE CHIMIE

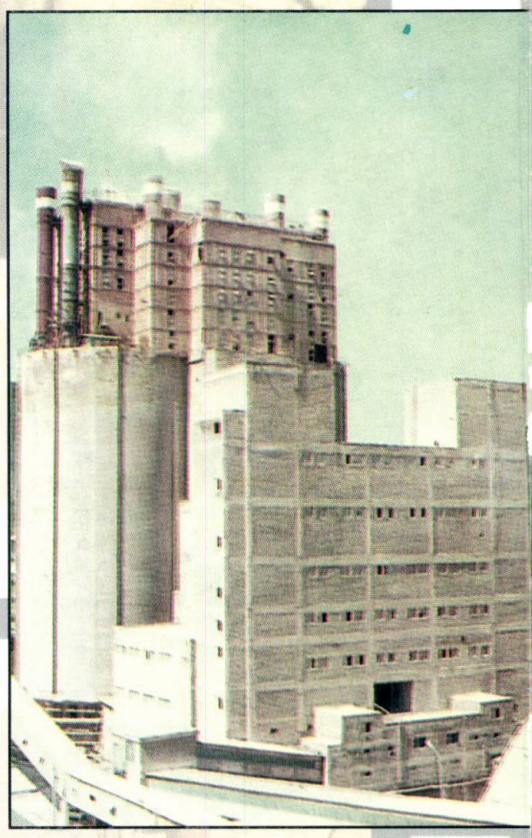
6 '97

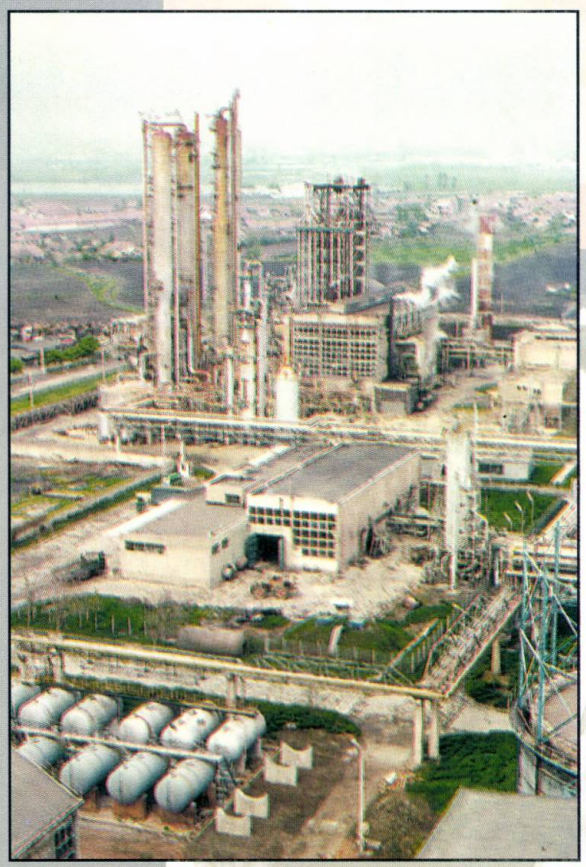
CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICĂ
UTILAJ CHIMIC
BIOTEHNOLOGIE
PROTECȚIA MEDIULUI
DIN ISTORIA CHIMIEI
MARKETING-MANAGEMENT

FONDATĂ ÎN ANUL 1949

S.C. AZOMUREȘ S.A.

TÂRGU MUREȘ
Str. Gh. Doja Nr. 300
Telefon: (40-65)-13.00.47, 13.70.35,
13.50.33
Fax: (40-65)-12.11.07, 16.99.86
Telex: 065246





PRODUCE ȘI LIVREAZĂ:

- INGRĂȘĂMINTE CHIMICE CU AZOT, FOSFOR ȘI POTASIU
- MELAMINĂ
- MATERIALE FOTOSENSIBILE
- DIVERSE: ARGON, AZOT, OXIGE BIOXID DE CARBON

1883

STIMAŢI COLABORATORI

REVISTA DE CHIMIE VĂ REZERVĂ O

SURPRIZĂ ÎN NUMERELE VIITOARE :

FORMĂ NOUĂ ,

CONŢINUT NOU !

REVISTA APARE CU SPRIJINUL MINISTERULUI CERCETĂRII ŞI TEHNOLOGIEI

REVISTA DE CHIMIE

Bucureşti • România

iunie 1997
vol. 48, pag. 485-568
Chem. Abs.:
RCBUAU 48 (6) 485-568 (1997)

6

MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖNYVTÁR ÉS KÖZPONT 1883

COLEGIUL DE REDACŢIE :
PETRU FILIP (preşedinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreşedinte)
ALEXANDRU T. BALABAN, FLORIN BADEA, GEORGE E. BAIULESCU, ŞTEFAN DOGARU, PETER GLÜCK, IONEL HAIDUC, SILVIU ISTRĂTESCU, VALERIU V. JINESCU, DUMITRU MARGHITA, ADRIAN MĂGUREANU, MIHAI PARASCHIV, OLIVIU POPA, IOAN PREJMEREANU, CONSTANTIN ROIBU, RODICA VÎLCU, ION ZGÎIA, PAUL GH. ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); DOINA BARBOS (redactor de rubrică)

N.D. TOTIR, SANDA VELEA, CECILIA LETE şi C. NEAMŢU	489-493	Sinteza pinacolului prin cuplarea reductivă a acetonei
ELENA CHIRTOP, T.G. MĂRUNŢELU, MARIANA TILICĂ şi RODICA MARIANA ION	494-497	Rolul şi influenţa hidrazinei în descompunerea termică a oxalato-hidrazinatului de nichel
VERONICA POP şi G. MARCU	498-503	Caracterizarea unor heteropolianioni complecşi conţinând heteropoliwolframatul criptat $[KAs_4W_{40}O_{140}]^{27-}$ ca ligand
A. VOLCEANOV, CARMEN FLOREA şi M. RĂDULESCU	504-511	Sinteza precursorului hidroxilapatitic prin metoda sol-gel şi optimizarea condiţiilor de sinterizare a hidroxilapatitei
L. GAVRILĂ, ELENA TUDORACHE, Ş. IVĂŞCAN şi SIMONA ASAFTEI	512-520	Valorificarea catalizatorilor uzaţi cu conţinut de nichel din industria amoniacului. 2. Posibilităţi de obţinere a sărurilor de nichel de uz galvanotehnic
SONIA GUTT şi G. GUTT	521-531	Contribuţii la stabilirea bilanţului de materiale şi energetic pentru procesul de nichelare electrochimică cu convecţie ultrasonoră
R. DIMA şi ANNE-MARIE BEŞLIU	532-539	Separarea prin ultrafiltrare a acizilor humici
GHEORGHIŢA JINESCU şi E. HRISTESCU	540-547	Valorificarea potenţialului termoenergetic al unor deşeuri industriale prin ardere în strat fluidizat circulant
MARIANA NIŢĂ, C. ANDREI, N. PALIBRODA, GEORGETA CHIRIAC, G. IONESCU, L. MORARU şi V. BĂDESCU	548-554	Controlul calităţii nonilfenolului şi *p*-cumilfenolului prin gaz cromatografie cuplată cu spectrometrie de masă (GC-SM)
MIHAELA BĂNICERU, LUMINIŢA SIMOIU şi MARIA PLENICEANU	555-559	Determinarea coeficienţilor de activitate ai unor compuşi organici cu oxigen şi ai n-alcanilor C_6-C_9 prin cromatografie de repartiţie gaz-lichid
		BIOTEHNOLOGIE
M. ZAMFIR	560-567	Procese metilante. IV.

CONTENTS

N.D. TOTIR, SANDA VELEA, CECILIA LETE, C. NEAMȚU
Pinacol Synthesis by Acetone Reduction Coupling 489

ELENA CHIRTOP, T.G. MĂRUNȚELU, MARIANA TILICĂ , RODICA MARIANA ION
Hydrazine - Part Played and Influence in the Thermal Decomposition of Nickel Oxalate - Hidrazinate 494

VERONICA POP, G. MARCU
Characterization of Some Complexe Heteropolyanions, Containing as Ligand the Crypto-Heteropolywolformate $[KAs_4W_{40}O_{140}]^{27-}$ 498

A. VOLCEANOV, CARMEN FLOREA, M. RĂDULESCU
Hydroxylapatitic Precursor Synthesis by Sol-Gel Method and Optimization of the Hydroxylapatite Synthering Conditions 504

L. GAVRILĂ, ELENA TUDORACHE, Ș. IVĂȘCAN, SIMONA ASAFTEI
Turning to Good Value the Spent Catalysts Containing Nickel from the Ammonia Industry. 2. Possibities of Getting Electroplating - Grade Nikel Salts 512

SONIA GUTT, G. GUTT
Contributions to the Assessment of the Energetic and Material Balances, in the Electrochemical Nickel Depositing Process with Ultrasonic Convection 521

R. DIMA, ANNE-MARIE BEȘLIU
Humic Acids Separation by Ultrafiltration 532

GHEORGHIȚA JINESCU, E. HRISTESCU
Turning to Good Account the Thermoenergetical Potential of Some Industrial Wastes, by Burning in Circulating Fluidized Bed 540

MARIANA NIȚĂ, C. ANDREI, N. PALIBRODA, GEORGETA CHIRIAC, G. IONESCU, L. MORARU, V. BĂDESCU
Nonylphenol and Para-Cumylphenol Quality Control by Gas Chromatography Coupled with Mass Spectrometry (GC - MS) 548

MIHAELA BĂNICERU, LUMINIȚA SIMOIU, MARIA PLENICEANU
Activity Coefficients Determination for Some C_6-C_9 n-Alkanes Organic Compounds with Oxygen by Gas-Liquid Repartition Chromatography 555

M. ZAMFIR
Biotechnology 560

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

SOMMAIRE

N.D. TOTIR, SANDA VELEA, CECILIA LETE, C. NEAMȚU
Synthèse du pinacol par couplage réductif d'acétone 489

ELENA CHIRTOP, T.G. MĂRUNȚELU, MARIANA TILICĂ , RODICA MARIANA ION
Rôle et influence de la hydrazine dans la décomposition thermique d'oxalatohidrazinate de Ni 494

VERONICA POP, G. MARCU
Caractérision des quelques hétéropolyaniones complexes qui contienent hétéropolywolframate criptate $[KAs_4W_{40}O_{140}]^{27-}$ comme liant 498

A. VOLCEANOV, CARMEN FLOREA, M. RĂDULESCU
Synthèse du précurseur hydroxylapatitique á laide de la méthode sol-gel et optimisation des conditions de synthérisation du hydroxylapatite 504

L. GAVRILĂ, ELENA TUDORACHE, Ş. IVĂŞCAN, SIMONA ASAFTEI
Valorisation des catalyseurs usés à contenu de Ni dans l'industrie d'ammoniac. 2. Posibilités d'obtention des sels de Ni d'usage galvanotechnique 512

SONIA GUTT, G. GUTT
Contributions à de détermination du bilan énergétique et des matierès pour le processus de nicklage électrochimique à convection ultra-sonore 521

R. DIMA, ANNE-MARIE BEŞLIU
Séparation par ultrafiltration des acides humiques 532

GHEORGHIŢA JINESCU, E. HRISTESCU
Valorisation du potentiel thermoénergétique des résidus industriels par calcination en couche fluidisée circulante 540

MARIANA NIŢĂ, C. ANDREI, N. PALIBRODA, GEORGETA CHIRIAC, G. IONESCU, L. MORARU, V. BĂDESCU
Contrôle de qualité du nonylphénol et du para-coumylfénol par gaz-chromatographie complée à spectrométrie de masse (GC-SM). 548

MIHAELA BĂNICERU, LUMINIŢA SIMOIU, MARIA PLENICEANU
Détérmination des coefficients d'activité des cpmposés organiques à oxigéne et n-alcanes C_6-C_9 par chromatographie de répartition gaz-liquide 555

M. ZAMFIR
Biotechnologie 560

Les personnes desirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées a s`addresser à:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

INHALT

N.D. TOTIR, SANDA VELEA, CECILIA LETE, C. NEAMŢU
Synthese von Pinakol durch Reduktionskupplung von Azeton 4893

ELENA CHIRTOP, T.G. MĂRUNŢELU, MARIANA TILICĂ , RODICA MARIANA ION
Rolle und Einfluss von Hydrazin bei der thermischen Zersetzung des Ni-Oxalatohydrazinats 494

VERONICA POP, G. MARCU
Charakterisierung von komplexen Heteropolyanionen, die Kryptoheteropolywolframat $[KAs_4W_{40}O_{140}]^{27-}$ als Ligand enthalten 498

A. VOLCEANOV, CARMEN FLOREA, M. RĂDULESCU
Synthese des hydroxylapatitischen Vorlâufers im Sol-Gel-Verfahren und Optimierung der Sinterungsbedingungen des Hydroxylapatits 504

L. GAVRILĂ, ELENA TUDORACHE, Ş. IVĂŞCAN, SIMONA ASAFTEI
Verwertung der Ni-haltigen abgenutzten Katalysatoren der Ammoniakindustrie. 2. Môgichkeiten zur Gewinnung von Ni-Salzen galvanotechnischen Gebrauchs 512

SONIA GUTT, G. GUTT
Beitrâge zur Festlegung der Werkstoff - und Energiebilanz für den Prozess der elektrochemischen Vernickelung bei Ultraschallkonvektion 521

R. DIMA, ANNE-MARIE BEŞLIU
Ultrafiltrations - Abscheidung der Humussäuren 532

GHEORGHIŢA JINESCU, E. HRISTESCU
Verwertung der thermoenergetischen Potentials von Industrieabfällen durch Verbrennung in Zirkulationswirbelschicht 540

MARIANA NIȚĂ, C. ANDREI, N. PALIBRODA, GEORGETA CHIRIAC, G. IONESCU, L. MORARU, V. BĂDESCU
Qualitätsprüfung von Nonylphenol und para-Kumylphenol durch Gaschromatographie gekuppelt mit Massenspektroskopie (GC-SM) 548

MIHAELA BĂNICERU, LUMINIȚA SIMOIU, MARIA PLENICEANU
Bestimmung der Wirkungskoeffizienten von O-haltigen organischen Verbindungen und n-Alkanen C_6-C_9 durch Chromatographie der Gas-Flüssigkeitsverteilung 555

M. ZAMFIR
Biotechnologie 560

Zwecks Kontaktaufnahme mit dem Verfasser wenden Sie sich bitte an:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

СОДЕРЖАНИЕ

Н..ТОТИР, САНДА ВЕЛЕА, ЧЕЧИЛИЯ ЛЕТЕ, К. НЕАМЦУ
Синтез пинакля путём редукционного ацетона 489

ЭЛЕНА КИРТОП, Т. МАРУЦЕАНУ, МАРИЯНА ТИЛИКА, РОДИКА МАРЙАНА ЙОН
Роль и влияние гидразина в термическом азложении оксалатогидразината Ni 494

ВЕРОНИКА ПОП, Г.МАРКУ
Характеризование нескольких комплексных гетерополианионов с содержанием криптованного гетерополивольфрамата $[KAs_4 W_{40} O_{140}]^{27}$ в качестве лиганда 498

А. ВЕЛЧЕАНОВ, КАРМЕН ФЛОРЕА, М. РАДУЛЕСКУ
Синтез гидроксилапатитного предшественника при помощи метода золь-гель и оптимизации условий синтезировки гидроксилапатита 504

Л.ГАВРИЛА, ЕЛЕНА ТУДОРАКЕ, С. ИВАШКАН, СИМОНА АСАФТЕЙ
Освоение отработавших катализаторов с содержанием никеля в промышленности аммиака 2. Возможности получения солей Ni гальванотехнического пользования 512

СОНИЯ ГУТ, Г.ГУТ
Вклады о установлении э́нерго- и материального баланса для процесса э́лектрохимического никелирования с звукоконвекцией 521

Р.ДИМА, АНЕ-МАРИ БЕШЛЙКУ
Разделение путём ультрафильтрации гуминовых кислот 532

ГЕОРГИЦА ЖИНЕСКУ, Е.Христеску
Освоение термо э́нергетического потенциала некоторых промышленных отходов путём движущего жидкослоистого обжига 540

МАРИЯНА НИЦА, К.АНДРЕЙ, Н,ПАЛИБРОДА, ДЖОРДЖЕТА КЙРЙАК, Г. ИОНЕСКУ, Л, МОРАРУ, В. БАДЕСКУ
Контроль качества нонилфенола и паракумилфенола путём газхроматографии вместе с массовой спектрометрией /ГХ-МС/ 548

МИХАЭЛА БАНИЧЕРУ, ЛУМИНИЦА СЙМОЮ, МАРИЯ ПЛЕНИЧЕАНУ
Определение коэ́фициентов активности и некоторых органических соединений с кислородом и н-алканов C_6-C_9 , путём газ-жидкостной распределительной хроматографии 555

М. ЗАМФИР
БИОТЕХНОЛОГИЯ 560

Желающие вступить в переписку с авторами могут обращаться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

NICOLAE D. TOTIR
SANDA VELEA
CECILIA LETE
CONSTANTIN NEAMȚU

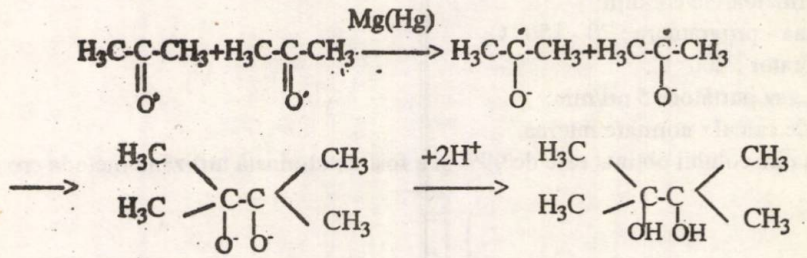
Sinteza pinacolului prin cuplarea reductivă a acetonei

C.Z.: 547.422

The synthesis of pinacol by reductive coupling was studied. The main subject was to establish the temperature influence, the initial concentration of the NaOH and current densities, in order to obtain the best values of the yields. In our working conditions, we have obtained good results at 5°C, 40-60 mA/cm^2 current densities in $NaOH_2N$ as supporting electrolyte

Pinacolii sunt intermediari cu largă utilizare în obținerea cauciucurilor sintetice și a diferitelor medicamente. **Astfel, prin deshidratarea tetrametilenglicolului** se obține 2,3-dimetilbutadiena folosită în **fabricarea cauciucului sintetic iar ca glicol,** pinacolul poate fi utilizat pentru producerea **acidului pivalic, care, la rândul său, are numeroase aplicații** în domeniul farmaceutic. De asemenea pinacolul este un **intermediar și în obținerea pesticidelor si** produselor fotografice [1].

Tetrametilenglicolul poate fi sintetizat atât pe cale chimică, cât și pe cale electrochimică. Metoda **chimică implică** reducerea acetonei în prezența de agenți reducători ca: magneziu amalgamat, aluminiu **amalgamat, zinc** sau sodiu , conform reacției :



Obținerea pinacolului prin cuplarea electrochimică este mai avantajoasă decât procedeul clasic de **obținere prin reducerea acetonei** cu magneziu sau aluminiu în prezență de clorură mercurică. Folosirea **metodei clasice presupune consumuri** mari de materii prime, vehicularea unor cantități mari de solvenți **anhidri, precum și poluarea cu** mercur.

Reducerea electrochimică a acetonei a fost studiată prin metode galvanostatice, potențiodinamice și polarografice [2], folosind diferiți catozi de : zinc [3], cadmiu [4], mercur [5], aliaje de cupru cu zirconiu și staniu [6].

Se cunosc trei direcții principale de studiu privind sinteza pinacolului prin reducerea electrochimică a acetonei. Astfel, E.C. French și R.H. Hurd [1] au obținut pinacol folosind un electrod de zinc, într-o celulă compartimentată, la un potențial mai mic sau egal cu 2100 mV față de ECS, considerând ca parametru important potențialul electrodului de lucru în raport cu ECS. Totuși majoritatea procedeelor precedente au stabilit că este foarte importantă menținerea densității de curent la o valoare constantă.

Sugamo și colaboratorii [7] au obținut pinacolul, folosind o celula cu membrană schimbătoare de cationi și acid sulfuric 1N ca electrolit indiferent, în prezența unor cantități mici de ioni de cupru,

Dr. chim. NICOLAE D. TOTIR și chim. CECILIA LETE, Academia Română, Institutul de Chimie Fizică "I. Murgulescu", București; chim. SANDA VELEA și chim. CONSTANTIN NEAMȚU, Institutul de Cercetări Pesticide, București

considerând ca parametrii importanţi : densitatea de curent , concentraţia iniţială de acid sulfuric şi concentraţia ionilor de cupru .

Cuplarea electrochimică a acetonei într-o celulă fără diafragmă, pe un catod de cărbune , realizată de H.Nohe [8] în faza industrială, duce la obţinerea unui pinacol de puritate 90%; dar lucrând fără diafragmă atât puterea consumată, cât şi randamentul de curent sunt inferioare celor obţinute în cazul folosirii Nafionului ca membrană separatoare.

In lucrarea de faţă s-a studiat cuplarea reductivă electrochimică a acetonei, în scopul obţinerii pinacolului, urmărindu-se influenţa variaţiei unor parametri asupra randamentului de obţinere a pinacolului.

Partea experimentală

Cercetările efectuate s-au axat pe folosirea metodei galvanostatice având drept electrod de lucru zincul , electrod auxiliar platină şi electrod de referinţă electrodul de calomel saturat.

Pentru sinteza electrochimică a pinacolului prin cuplarea reductivă a acetonei s-a folosit celula electrochimică redată în figura 1. Celula este prevăzută cu manta de termostatare, iar cele două compartimente, anodic şi catodic sunt separate cu o frită poroasă din sticla G4.

Măsurătorile de potenţial au fost efectuate folosindu-se ca electrod de referinţă un electrod de calomel saturat.

Pentru sinteză a fost folosită acetona de puritate tehnică cu un conţinut de 99%, iar celelalte substanţe fiind de puritate p.a. Termostatarea celulei s-a realizat cu un criostat de tip MK 70 , cuva de termostatare fiind umplută cu o soluţie apoasă de etilenglicol.

Sintezele electrochimice au fost realizate în mediu apos, folosind o soluţie de NaOH de diferite concentraţii. Experimentările au fost efectuate la curent controlat, temperaturile de lucru fiind cuprinse între 3 şi 20°C.

La sfârşitul sintezei pentru o bună separare a celor două faze, apoasă şi organică, s-a folosit un exces de NaOH. In continuare faza organică a fost supusă distilării pentru îndepărtarea acetonei nereacţionate şi a izopropanolului. Amestecul rezultat este răcit cu apă şi gheaţă obţinându-se astfel hexahidratul de pinacol, care a fost analizat gaz-cromatografic folosindu-se o coloană metalică cu lungimea de 2m, *d.i.* = 2mm, umplută cu 20% SP 2100+0,1% Carbowax 1500 depus pe Chromosorb G AWDMCS în următoarele condiţii:

T^{o} coloana - programare : 70 - 150° C;
T^{o} evaporator : 200° C;
Debit de gaz purtător : 5 ml/min;
Metoda de calcul : normare internă.

Puritatea pinacolului obţinut este de 99% şi a fost determinată utilizând metoda cromatografică.

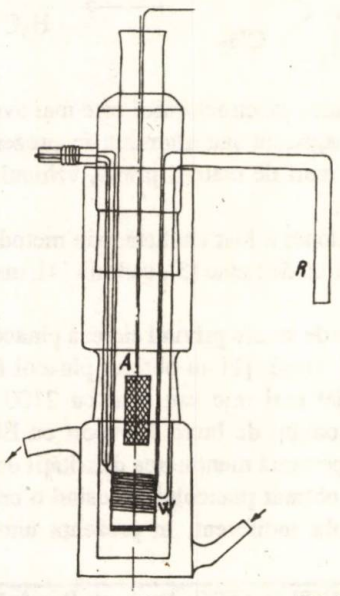
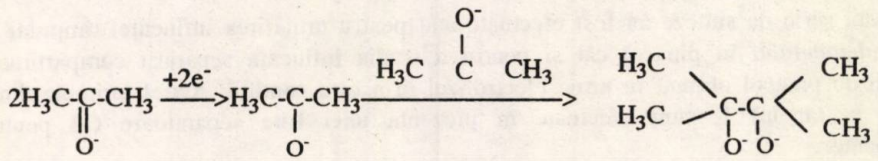


Fig. 1. Celula de lucru cu manta de termostatare: *W*-electrod de lucru (Zn); *A*-electrod auxiliar (Pt); *R*-punte de sare pentru electrodul de referinţă

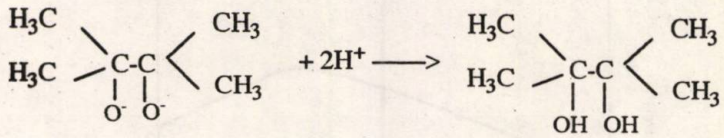
Rezultate şi discuţii

Obţinerea pinacolului prin cuplare electrochimică este preferabilă cuplării chimice în prezenţa de agenţi reducători, deoarece aceasta nu implică consumuri materiale şi energetice atât de ridicate şi, de asemenea, se obţine şi un pinacol cu o puritate ridicată (99%); evitându-se totodată şi poluarea cu mercur.

Cuplarea electrochimică a acetonei decurge în două etape; prima etapă fiind cea de electronare şi dimerizare a acetonei cu obţinerea dianionului corespunzător conform reacţiei:



a doua etapă este cea de protonare a dianionului obţinut în etapa anterioară:



cu obţinerea tetrametilenglicolului.

Sinteza pinacolului prin reducerea electrochimică a acetonei depinde de o serie de factori dintre care cei mai importanţi sunt : tipul de celulă , natura diafragmei folosite, temperatura de lucru, densitatea de curent, natura electrolitului, materialul folosit pentru confecţionarea electrozilor.

Pentru alegerea celulei de lucru au fost testate patru tipuri diferite, cele mai bune rezultate obţinându-se cu celula din figura 1, care este o celula cu două compartimente separate de o frită poroasă din sticlă G4.

Atât datele de literatură, cât şi experimentările de laborator au arătat importanţa temperaturii de lucru în sinteza electrochimică a tetrametilenglicolului din acetonă, după cum se poate observa şi din figura 2. Intervalul optim de temperatură pentru randamente de pinacol cuprinse între 60 şi 78% este între 5 şi 10°C. Se poate observa că la temperaturi de lucru mai mari de +10°C randamentul în pinacol începe să scadă.

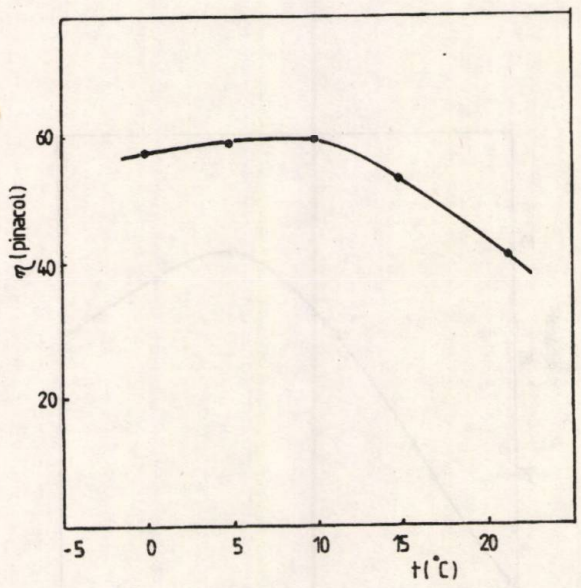


Fig. 2. Variaţia randamentului în pinacol în funcţie de temperatura de lucru

O contribuție importantă în creșterea randamentului în pinacol o are și concentrația inițială a NaOH (g/l), influența căreia este prezentata în figura 3, obținându-se randamente bune pentru concentrații cuprinse în intervalul 80-160 g/l.

Influența densității de curent asupra randamentului electrosintezei pinacolului este prezentată, în figura 4, de unde se observă că randamentele maxime de pinacol se obțin in intervalul 40-60 mA/cm^2. Depășirea valorii de 60 mA/cm^2 duce la apariția unor reacții secundare, rezultând astfel o scădere a randamentului în pinacol.

O altă serie de sinteze au fost efectuate atât pentru urmărirea influenței timpului de electroliză asupra randamentului în pinacol cât și pentru a studia influența separării compartimentelor asupra procentului de pinacol obținut în urma electrolizei în aceste condiții. Astfel, primele două experiențe, prezentate în tabelul 1, sunt efectuate în prezența unei frite separatoare G4 pentru cele două compartimente.

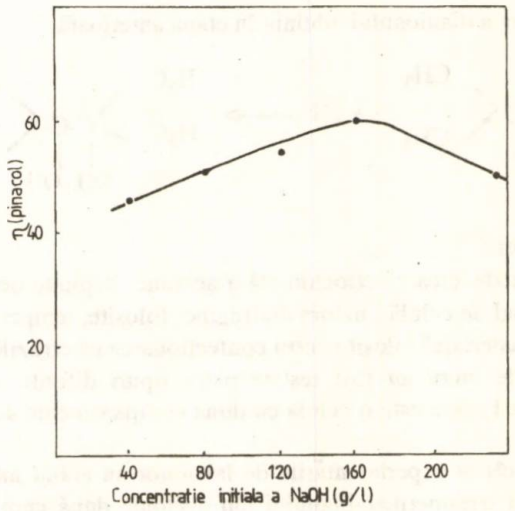


Fig. 3. Variația randamentului în pinacol în funcție de concentrația inițială a hidroxidului de sodiu

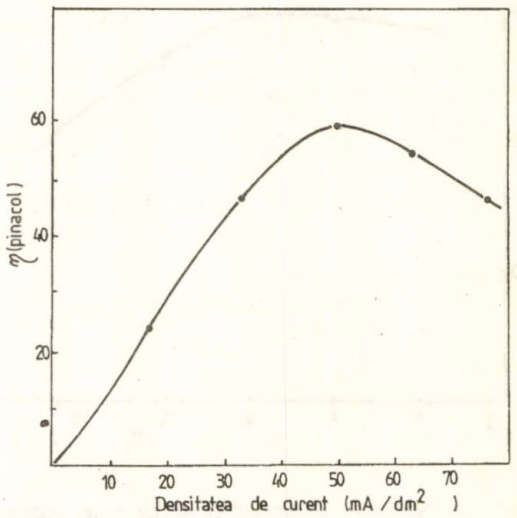


Fig. 4. Variația randamentului în pinacol în funcție de densitatea de curent

Tabelul 1

CONDIȚII EXPERIMENTALE PRIVIND OBȚINEREA PINACOLULUI PE CALE ELECTROCHIMICĂ

Nr. probă	Temperatura de lucru	Durata electrolizei	Compoziția procentuală a produsului obținut		
	°C	h	Pinacol	Acetonă	Produși secundari
1	5,0	16	75,66	7,0	17,34
2	5,0	16	63,45	15,0	21,5
3	5,5	8	4,11	85,4	10,49
4	5,0	10h30'	4,50	80,8	14,7
5	5,5	8	2,46	85,8	11,74
6	5,0	8	1,96	87,3	10,74
7	5,0	6h15'	1,17	55,2	43,63

Se poate observa că randamentul în pinacol scade brusc în absența fritei. În condițiile noastre de lucru, cel mai bun randament a fost obținut pentru un timp de electroliză de 16h . Se constată, de asemenea, o proporționalitate între timpul de electroliză și randamentul de pinacol obținut, astfel, cu cât timpul de electroliză este mai mare cu atât randamentul are o valoare mai mare.

Cercetările întreprinse au dovedit posibilitatea obținerii pinacolului pe cale electrochimică, stabilindu-se condiții optime de sinteză. Datele obținute în condiții de laborator concordă cu datele din literatură, obținându-se un produs de puritate ridicată cu un randament de conversie acceptabil.

Concluzii

Prin experimentările de laborator pentru sinteza electrochimică a pinacolului s-a constatat că în cazul electrolizei în mediu alcalin (NaOH 2N), într-un interval de temperatură cuprins între 5 si 15°C, se obține pinacol cu un randament ce variază între 30 - 76%. Cele mai bune rezultate s-au obținut în cazul electrolizei acetonei într-o soluție de NaOH 2N la temperatura de 5°C, la un timp de electroliză de 16 h. La temperaturi mai mici de 5°C randamentul de transformare în pinacol scade. Randamente ridicate de pinacol se obțin în condițiile unei densități de curent cuprinse între 40-60 mA/cm^2.

Bibliografie

1. FRENCH E.C si HURD R., Brevet SUA 3.497.430, 1970
2. KITA H., ISHIKURA S.si KATAYAMA A., Electrochimica Acta, 9, 1974, p.555
3. ELBS K. și BRAND K., Z. Electrochem., 7, 1901, p.644
4. ELBS K. și BRAND K., Z. Electrochem., 8, 1902, p.783
5. HENNIG G. și KIMBALL G., J.Phys. Chem., 12, 1944, p.415
6. OBER C. și HOTTERBECK C., Brevet SUA 2.408.101, 1974
7. SUGAMO T. și SCHENKER B., Brevet SUA 3.992.269, 1976
8. NOHE H. si BECK F., Brevet SUA 3.899.401, 1975

Intrat în redacție: 21 XII 1995

ELENA CHIRTOP
TUDOR G. MĂRUNȚELU
MARIANA TILICĂ
RODICA MARIANA ION

Rolul şi influenţa hidrazinei în descompunerea termică a oxalato-hidrazinatului de nichel

C.Z.: 547.556.5

The synthesis of nickel oxalato-hydrazinate complex was studied employing chemical, thermal, X-ray diffraction and infrared analyses.
A wet method was selected, using ammonium oxalate, a solution of hydrazine hydrate and a concentrated solution of nickel chloride.
The purpose of the synthesis is the incorporation of an inorganic reducing agent, such as hydrazine, together with a metallic cation, nickel and an organic anion, oxalate for yielding a chemical precursor-capable of fast decomposition at low temperature, in air-to the corresponding oxide, NiO.
The thermal decomposition of nickel oxalato-hydrazinate and nikel oxalate was investigated and an exothermic process due to the presence of hydrazine was evidenced in the first case.

Complecşii oxalato-hidrazinaţi pot fi precursori chimici pentru oxizi simpli sau complecşi, utilizaţi ca materiale pentru ceramici avansate, ferite, catalizatori, supraconductori, unde pulberile oxidice trebuie să prezinte anumite caracteristici: dimensiuni reduse, distribuţie uniformă a particulelor, stoechiometrie foarte bună, proprietăţi care se obţin cel mai bine prin utilizarea tehnicii precursorilor chimici, capabili să se descompună în oxizi, într-un timp scurt şi la temperatură joasă.

Oxalato-hidrazinatul de nichel este un complex, precursor al oxidului de nichel, care se obţine prin descompunerea complexului la temperatură relativ joasă.

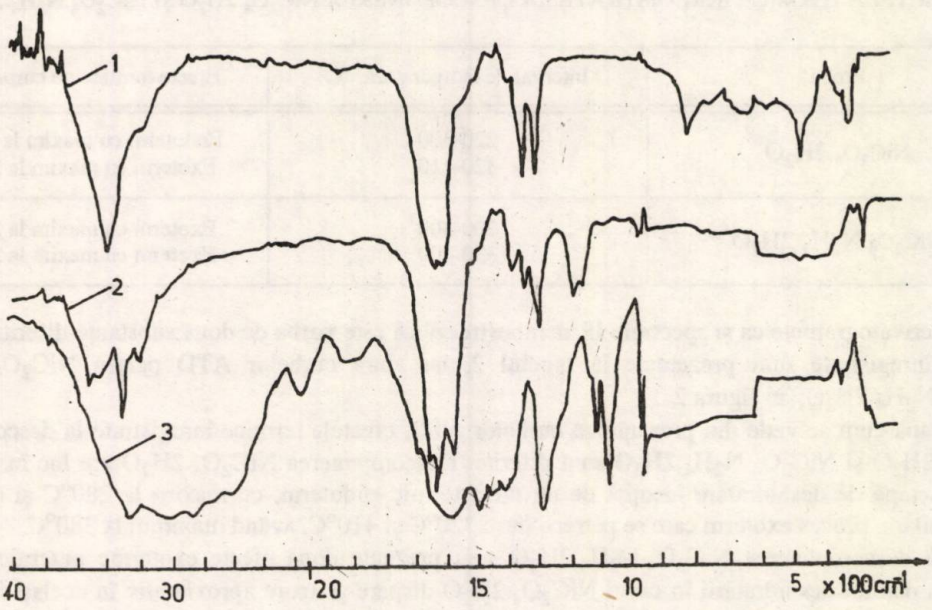
Având în vedere faptul că timpul necesar pentru descompunerea termică a unui precursor chimic este considerabil micşorat dacă precursorul este încălzit în prezenţa unui agent reducător, cum este hidrazina, s-a încercat sintetizarea unui compus care să înglobeze hidrazina. Incorporarea unui material anorganic reducător (hidrazina), în sărurile unor cationi metalici, alături de un anion organic care conţine oxigen (oxalat), permite descompunerea în aer a complecşilor obţinuţi la oxizii corespunzători, rapid şi la temperatură scăzută. S-a urmărit, de asemenea, obţinerea unui precursor cu masă moleculară cât mai mare, care, la descompunere, să degaje cantităţi mari de gaze, condiţie necesară pentru realizarea de particule omogene şi foarte fine de oxid [1].

Partea experimentală

Obţinerea complexului oxalato-hidrazinat de nichel

Pentru sinteza complexului oxalato-hidrazinat de nichel s-a ales o metodă pe cale umedă [2]. Intr-un vas de reacţie s-au amestecat oxalat de amoniu şi o soluţie de hidrat de hidrazină 25%, la 80°C, în raport molar oxalat de amoniu : hidrat de hidrazină de 1:3, timp de o oră, sub agitare continuă şi în atmosferă de azot, obţinându-se oxalato-hidrazinatul de amoniu. Peste acesta s-a adăugat încet, sub agitare, în atmosferă de azot, o soluţie concentrată de clorura de nichel, în raport molar oxalat de amoniu : clorură de nichel de 1:1. Reacţia a fost condusă la 50°C, timp de o oră, obţinându-se un precipitat voluminos de oxalato-hidrazinat de nichel, de culoare albastră, care a fost filtrat, spălat si uscat. S-a obţinut

Chim. ELENA CHIRTOP, ing.TUDOR G. MĂRUNȚELU, chim. MARIANA TILICĂ, Matpur S.A. Bucureşti; dr. chim. RODICA MARIANA ION, Zecasin S.A.



Spectre IR pentru: *1*-oxalat de nichel; *2*-oxalato-hidrazinat de nichel; *3*-oxalato-hidrazinat de amoniu

o pulbere albastră, cristalină. Calcinată la 400°C, în aer, timp de o oră, rezultă o pulbere fină, cristalină, de oxid de nichel, identificată prin difracţie de raze X.

Analiza oxalato-hidrazinatului de nichel

Oxalato-hidrazinatul de nichel obţinut are un spectru IR caracteristic, prezentat comparativ cu spectrul IR al oxalatului de nichel şi cel al oxalato-hidrazinatului de amoniu în figura 1. Din compararea acestor spectre se poate vedea importanţa conducerii sintezei în cele două etape: prima, de obţinere a oxalato-hidrazinatului de amoniu, pentru protejarea grupărilor COOH ale acidului oxalic şi cea de-a doua, de obţinere a oxalato-hidrazinatului de nichel. Analiza spectrofotometrică în IR a complexului sintetizat s-a realizat pe un spectrofotometru SPECORD M80 Carl Zeiss Jena, utilizând tehnica pastilării în KBr.

Cea mai importantă modificare observată în spectrul complexului oxalato-hidrazinat de nichel faţă de spectrul oxalatului de nichel este apariţia benzii specifice hidrazinei (1175-1200 cm^{-1}). Complexul oxalato-hidrazinat de nichel obţinut a fost analizat chimic, efectuându-se determinarea conţinutului de hidrazină, nichel, carbon total şi pierderea de masă la 800°C. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 1.

Prin corelarea datelor analizelor chimice şi analizelor termice efectuate asupra complexului obţinut, se poate spune că a rezultat un complex oxalato-hidrazinat de nichel de tipul $NiC_2O_4 \cdot N_2H_4 \cdot 2H_2O$ pentru care corespondenta dintre datele experimentale şi valorile teoretice este bună.

Descompunerea termică a oxalato-hidrazinatului de nichel s-a efectuat cu un aparat Derivatograph Q 1500D în intervalul de temperaturã cuprins între 20°C şi 1000°C comparativ cu cea a oxalatului de nichel. Este evidentă influenţa hidrazinei prezentă în structura complexului oxalato-hidrazinat de nichel.

Tabelul 1

CONŢINUTUL DE N_2H_4, Ni, C_{total} ŞI PIERDEREA DE MASĂ ÎN $NiC_2O_4.N_2H_4.2H_2O$

Proba analizată	N_2H_4, %		Ni, %		C_{total}, %		P.M., %	
	teoretic	experimental	teoretic	experimental	teoretic	experimental	teoretic	experimental
$NiC_2O_4.N_2H_4.2H_2O$	14,9	15,4	11,17	12,5	27,5	27,7	65,2	65,08

Tabelul 2

EFECTELE TERMICE ÎNREGISTRATE LA DESCOPUNEREA $NiC_2O_4.2H_2O$ ȘI $NiC_2O_4.N_2H_4.2H_2O$

Proba	Interval de temperatură, °C	Efecte termice pe curba ATD
$NiC_2O_4.2H_2O$	220-300 320-410	Endoterm cu maxim la 280°C Exoterm cu maxim la 380°C
$NiC_2O_4.N_2H_4.2H_2O$	200-300 330-400	Exoterm cu maxim la 280°C Exoterm cu maxim la 380°C

Derivatogramele ca și spectrele IR demonstrează că este vorba de două substanțe diferite. Efectele termice înregistrate sunt prezentate în tabelul 2, iar alura curbelor ATD pentru $NiC_2O_4.2H_2O$ și $NiC_2O_4.N_2H_4.2H_2O$, în figura 2

După cum se vede din prezentarea curbelor ATD, efectele termice înregistrate la descompunerea $NiC_2O_4.2H_2O$ și $NiC_2O_4.N_2H_4.2H_2O$ sunt diferite. Descompunerea $NiC_2O_4.2H_2O$ are loc în mai multe etape: o etapă de deshidratare însoțită de un efect termic endoterm, cu maxim la 280°C și o etapă de decarboxilare, proces exoterm care se petrece între 320°C și 410°C, având maximul la 380°C.

La descompunerea $NiC_2O_4.N_2H_4.2H_2O$ sunt prezente două efecte exoterme puternice. Efectul endoterm datorat deshidratării în cazul $NiC_2O_4.2H_2O$ dispare și apare aproximativ în același interval de temperatură un efect exoterm, datorat dehidrazinării. Efectul exoterm datorat decarboxilării apare și la $NiC_2O_4.N_2H_4.2H_2O$. Prezența celor două efecte puternic exoterme poate fi o explicație a descompunerii termice la temperatură joasă a precursorilor de acest tip, în sensul că o energie suplimentară se obține chiar în sistem.

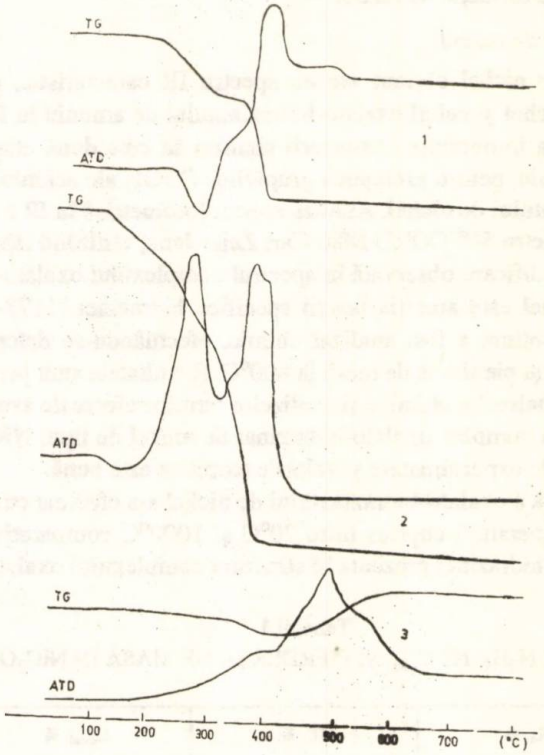


Fig. 2. Curbele TG și ATD pentru: *1*-oxalat de nichel; *2*-oxalato-hidrazinat de nichel; *3*-oxalato-hidrazinat de nichel calcinat la 200°C

O probă de $NiC_2O_4.N_2H_4.2H_2O$ a fost calcinată la 200°C şi apoi analizată termic.

Figura 2 prezintă comparativ curbele TG şi ATD ale complexului necalcinat cu cele ale complexului calcinat în prealabil la 200°C. Derivatograma complexului calcinat este mult simplificată, demonstrând că descompunerea $NiC_2O_4.N_2H_4.2H_2O$ începe înainte de 200°C şi continuă şi după această temperatură. Curba TG indică o uşoară scădere de masă până la 380°C, dovadă a continuării procesului de descompunere, un proces exoterm înregistrat pe curba ATD. Intre 380°C şi 430°C curbele TG si DTG nu indică modificări ale probei. S-a format nichel fin divizat a cărui oxidare începe după 430°C, proces semnalat printr-o creştere de masă pe curba TG, însoţită de un efect exoterm cu un maxim la 480°C.

Comparând comportarea termică a $NiC_2O_4.N_2H_4.2H_2O$ cu cea a $NiC_2O_4.2H_2O$ putem spune că descompunerea termică a complexului oxalato-hidrazinat de nichel este un proces care necesită o cantitate de energie mai mică, datorită generării unei cantităţi suplimentare de energie în sistem prin descompunerea hidrazinei, care are un rol combustibil, fapt ilustrat prin efectul puternic exoterm de la 280°C, înregistrat pe curba ATD a complexului.

Concluzii

Complexul oxalato-hidrazinat de nichel face parte dintr-o clasă interesantă de complecşi oxalato-hidrazinaţi care pot fi utilizaţi ca precursori chimici pentru sinteza la temperatură joasă a compuşilor oxidici, cu dimensiune redusă a particulelor. Formarea de particule fine prin descompunerea termică la temperatură joasă poate fi explicată prin comportarea precursorilor în timpul descompunerii termice, când hidrazina joacă rol de combustibil, urcând temperatura locală cu mult peste cea dată de sursa exterioară şi se degajă o cantitate mare de gaze. Compusul final de descompunere este omogen şi cu particule foarte fine. Obţinerea de particule fine este uşurată de rata mare de nucleaţie şi creşterea lentă a particulelor de oxid. Mărimea particulelor produsului final este un compromis între tendinţa de descompunere completă şi cea de sinterizare. In precursorii solizi de tip oxalato-hidrazinat rata de descompunere este foarte mare, reacţia fiind autocatalitică, iar sinterizarea produsului final este nesemnificativă datorită temperaturii joase de descompunere şi disipării căldurii pe cantităţi mari de gaze degajate.

Bibliografie

1.RAVINDRANATHAN şi KASHINATH C. Patil, Am. Ceram. Soc. Bull., **66**, nr. 4, 1987, p. 688.
2.BORKER, K.S. RANE şi KAMAT DALAL, V.N. , J. of Mat. Sci.: Mat. in Electronics **4**, 1993, p. 241
3. BREZEANU, M.,SPACU, P., Chimia combinaţiilor complexe, Ed. Didactică şi Pedagogică., Bucuresti, 1974

Intrat în redacţie: 8 V 1996

VERONICA POP
GHEORGHE MARCU

Caracterizarea unor heteropolianioni complecşi conţinând heteropoliwolframatul criptat $[KAs_4W_{40}O_{140}]^{27-}$ ca ligand

C.Z.: 546. 78: 661. 8

Three heteropolyanionic species the synthesis of which was previously reported ($[KAs_4W_{40}O_{140}]^{-27}$, $[KAs_4W_{40}Cd_2O_{140}]^{23-}$, $[KAs_4W_{40}Cr_2O_{140}]^{21-}$) were characterised by IR and electronic spectroscopy and by thermal analysis. The results confirmed the complex combination nature of this species and evidenced the distorted octahedral environement of Mn(II), Cd(II), Cr(II) ions (acting as secondary heteroatoms), as well as some modifications in the structure of the heteropolyanionic ligand, as an effect of the coordination.

În comunicările [1,2] s-a prezentat studiul reacţiilor de formare, sinteza, analiza, valorile bazicităţii totale şi ale constantelor de stabilitate şi nestabilitate ale speciilor heteropolianionice complexe $[KAs_4W_{40}Mn_2O_{140}]^{23-}$, $[KAs_4W_{40}Cd_2O_{140}]^{23-}$, $[KAs_4W_{40}Cr_2O_{140}]^{21-}$. Se menţionează că, potrivit informaţiilor furnizate de literatură [3,4] privind heteropolianionul criptat $[KAs_4W_{40}O_{140}]^{-27-}$, acesta reprezintă un ansamblu de patru subunităţi AsW_9O_{33} (cu structură α-Keggin lacunară) unite între ele, două câte două, prin patru octaedre WO_6 "externe", fiecare aflat în punte cu câte două subunităţi AsW_9O_{33} vecine. Perechile de electroni neparticipanţi ai As(III) şi o parte dintre atomii de oxigen terminali din structura poliwolframică delimitează, în cadrul edificiului polianionic, două tipuri de poziţii active: una centrală, S_1 criptandă, ocupată de cationul alcalin şi patru poziţii S_2 "excentrice" în raport cu prima, compatibile cu coordinarea de cationi de tip *d*.

Partea experimentală

Studiul reacţiilor de formare a unor combinaţii complexe în care heteropolianionul criptat $[KAs_4W_{40}O_{140}]^{27-}$ să funcţioneze ca ligand pentru o serie de cationi de tip *d* (Mn(II), d^5; Cd(II), d^{10}; Cr(III), d^3) a evidenţiat posibilitatea obţinerii unei singure categorii de heteropolianioni complecşi, corespunzând raportului *L:Z* de 1:2 (L=$[KAs_4W_{40}O_{140}]^{27-}$; *Z* = Mn(II), Cd(II), Cr(III) [1,2]. Speciile heteropolianionice complexe corespunzătoare au fost izolate ca săruri de potasiu hidratate, respectiv $K_{23}[KAs_4W_{40}Mn_2O_{140}].47H_2O$, $K_{23}[KAs_4W_{40}Cd_2O_{140}].52H_2O$ şi $K_{21}[KAs_4W_{40}Cr_2O_{140}].50H_2O$, relativ greu solubile în apă (la diluţii de ordinul 10^{-3} m în condiţii normale şi începând cu 5.10^{-1} m la temperaturi de 80-100°C), utilizarea de solvenţi organici nedeterminând o creştere a solubilităţii.

Compuşii sintetizaţi au fost caracterizaţi prin următoarele tehnici:

- spectroscopie de vibraţie în domeniul IR cu ajutorul unui spectrofotometru UR-10 Carl Zeiss Jena, prin raportarea la spectrul IR al speciei $K_{27}[KAs_4W_{40}O_{140}]$ (conţinând heteropolianionul ligand);
- spectroscopie electronică (utilizând un spectrofotometru "Spekord UV-VIS, Carl Zeiss Jena), în soluţie apoasă (10^{-2}, 10^{-3} m); spectrele în domeniul UV au fost interpretate prin raportarea la cel al heteropolianionului ligand $[KAs_4W_{40}O_{140}]^{27-}$, iar cele din domeniul vizibil la spectrele hexaacvaionilor heteroatomilor secundari corespunzători;
- analiză termogravimetrică şi termodiferenţială, cu ajutorul unui derivatograf "OD-102 System Paulik-Paulik-Erdey", în intervalul 20-800°C, fără menţinere în condiţii izoterme, cu o viteză de încălzire de

Chim. VERONICA POP, Universitatea Bucureşti, Facultatea de Chimie; prof. dr. GHEORGHE MARCU, Universitatea Babeş - Bolyai Cluj-Napoca, Facultatea de Chimie

Tabelul 1
BENZI DE ABSORBȚIE ÎN IR

Specie heteropolianionică	Maxime de vibrație, cm^{-1}					
$K_{27}[KAs_4W_{40}O_{140}]$	560	605	710	790	885	1613
$K_{23}[KAs_4W_{40}Mn_2O_{140}]$	562 552	602	712 704	798 784	886	1615
$K_{23}[KAs_4W_{40}Cd_2O_{140}]$	564 592	607	720 690	794 780	890	1620
$K_{21}[KAs_4W_{40}Cr_2O_{140}]$	568 557	603	709 692	801 786	887	1613
Atribuirea	δO-As	δW-O-W	ν_{as} As-O	ν_{as} W-O-W	ν_{as} W-O	δHOH

5°C/min, sensibilitatea balanței fiind de 20 mg, iar grautatea probelor analizate între 100-1000 mg.

Rezultate și discuții

Spectrul IR al speciei $K_{27}[KAs_4W_{40}O_{140}].46H_2O$ (conținând heteropolianionul ligand $[KAs_4W_{40}O_{140}]^{27})^-$ prezintă, în domeniul 700-100 cm^{-1}, trei benzi de absorbție datorate vibrațiilor de valență ale legăturilor W=O, respectiv W-O-W, la 950, 885 și 790 cm^{-1}. Banda de absorbție cu maximul situat la 710 cm^{-1} se datorează vibrațiilor de valență ale legăturilor As-O, iar banda intensă de la 1613 cm^{-1} este atribuită vibrațiilor de deformare a modulelor de apă. În spectrul IR al heteropolianionului ligand se mai înregistrează, de asemenea, două benzi de absorbție în regiunea energiilor mici, cu maxime situate la 605, respectiv 560 cm^{-1}, atribuite vibrațiilor de deformare în plan ale legăturilor W-O-W, respectiv As-O.

Comparând spectrele de absorbție IR ale heteropolianionului ligand $[KAs_4W_{40}O_{140}]^{27-}$ cu cele ale heteropolianionilor complecși sintetizați (tabelul 1) se observă următoarele:

- alura spectrelor celor două categorii de specii heteropolianionice este foarte asemănătoare, ceea ce indică faptul că procesul de coordinare a cationilor Mn(II), Cd(II), Cr(II) are loc cu conservarea de fond a structurii heteropolianionului ligand;
- în spectrele heteropolianionilor complecși $[KAs_4W_{40}Z_2O_{140}]^{n-}$ (n=23, 21) se înregistrează ușoare deplasări ale maximelor de absorbție sau scindare ale unor benzi caracteristice heteropolianionului ligand; aceste modificări pot fi puse pe seama transformărilor survenite în structura heteropolianionului ligand ca urmare a coordinării cationilor Z.

Astfel, se observă o deplasare a frecvenței vibrațiilor de întindere a legăturilor W-O (cu pronunțat caracter de dublă legătură) spre valori mai înalte, fără a atinge însă valoarea de 965 cm^{-1}, menționată în literatură pentru heteropolianionul saturat $[KAs_4W_{40}O_{144}]^{24-}$; creșterea frecvenței acestei benzi poate fi asociată compensării prin coordinare de heteroatomi secundari ai defectului de structură, respectiv creșterii coeziunii edificiului heteropolianionic.

Banda de energie intermediară dintre cele trei specifice vibrațiilor de valență ale legăturilor wolfram-oxigen din edificiul poliwolframic (cu maximul situat la 885 cm^{-1} în cazul heteropolianionului $[KAs_4W_{40}O_{140}]^{27-}$)poate fi atribuită vibrațiilor de valență ale legăturilor angajate de atomii de oxigen cu atomi de wolfram aparținând aceluiași grup W_3O_{13}; modificările semnalate în frecvențele de vibrație caracteristice în cazul heteropolianionilor complecși pot fi puse în legătură cu ușoarele deformări ale unghiurilor din punțile W-O-W, survenite ca urmare a coordinării cationului Z.

Scindarea benzii de energie minimă din categoria celor trei menționate mai sus (cu maxim la 790 cm^{-1} în cazul heteropolianionului heteropolianionului ligand), atribuită vibrațiilor legăturilor W-O-W angajate de atomii de oxigen cu atomi de wolfram din grupuri W_3O_{13} diferite, poate fi pusă pe seama faptului că, prin coordinarea de cationi Z, legăturile de acest fel devin neechivalente. Aceeași concluzie poate fi extinsă și în ceea ce privește banda datorată vibrației legăturilor As-O, care prezintă un maxim (la

710 cm^{-1}) în cazul heteropolianionului ligand și este scindată în două componente în cazul heteropolianionilor complecși, scindarea fiind maximă pentru Cd(II).

În concluzie, alura și caracteristicile spectrelor IR ale speciilor heteropoliatomice complexe sintetizate, raportate la cele ale heteropolianionului $[KAs_4W_{40}O_{140}]^{27-}$ confirmă caracterul lacunar al acestuia din urmă și rolul său de ligand în raport cu cationii Mn(II), Cd(II), Cr(III); spectrele IR evidențiază, de asemenea, creșterea coeziunii structurii heteropolianionice prin coordinarea cationului Z și confirmă observațiile anterioare [2] privind stabilitatea relativă a heteropolianionilor complecși studiați.

Spectrele de absorbție electronică ale combinațiilor heteropolianionice studiate evidențiază, de asemenea, caracterul de combinații complexe ale acestora, alura fiind caracteristică complecșilor metalelor tranziționale.

Astfel, în domeniul ultraviolet, al energiilor mai ridicate (50 000 - 25 000 cm^{-1}, respectiv la 200-400 nm), în general, în spectrele complecșilor cu liganzi heteropoliwolframați, se înregistrează benzi caracteristice heteropolianionului ligand (datorate transferului de sarcină W-O), relativ intense, permise de regulile de selecție de spin și Laporte. În unele cazuri, datorită implicării cationilor tranziționali în transferul de sarcină, aceste benzi se pot prelungi în domeniul vizibil.

În domeniul energiilor mai coborâte, vizibil și infraroșu apropiat (25 000-7 700 cm^{-1}, respectiv 400-1 300 nm) se înregistrează benzi datorate tranzițiilor d-d ale cationilor tranziționali aflați în câmpul cristalin al ligandului, cu intensitate mai scăzută, datorită faptului că sunt interzise de regulile de selecție Laporte și/sau de spin. În unele cazuri, în domeniul vizibil al spectrelor electronice ale combinațiilor heteropoliatomice complexe apar benzi de transfer de sarcină Z - heteropolianion ligand situate la energii mai coborâte decât benzile de transfer de sarcină specifice liganzilor. Fiind permise de regulile de selecție de spin și Laporte, benzile de transfer de sarcină Z-ligand sunt mai intense (cu câteva ordine de mărime) decât benzile datorate tranzițiilor d-d, mascându-le pe cele peste care se suprapun.

Studiile întreprinse asupra izo- și heteropoliwolframaților [5-8] au evidențiat existența, în spectrele lor UV, a unor benzi caracteristice edificiului poliwolframic: un maxim situat la aproximativ 260 nm, datorat tranzițiilor electronice din legăturile tricentrice W-O-W, situat în coada unei benzi mai intense, cu maxim la aproximativ 200 nm, atribuită unui transfer de sarcină de la atomii de oxigen terminali la atomii adendului (W), prin tranziții $p\pi$ - $d\pi$ ale electronilor din legăturile W=O. Influența adenzilor asupra caracteristicilor benzilor de absorbție UV se manifestă sub două aspecte: natura adenzilor influențează, în mică măsură, poziția benzilor, în timp ce numărul acestora este proporțional cu intensitatea benzilor de absorbție de energie înaltă. Influența heteroatomilor primari asupra maximelor de absorbție UV este puțin semnificativă, dar prezența heteroatomilor secundari determină, datorită implicării lor în transferul de sarcină, modificări ușoare ale tăriei legăturilor și, în consecință, deplasări slabe ale pozițiilor maximelor de absorbție. Drept urmare, spectrele de absorbție în UV ale heteropolianionilor complecși proveniți de la același heteropolianion ligand sunt foarte asemănătoare, diferențele datorate naturii și numărul de cationi Z manifestându-se numai într-un interval restrâns al valorilor maximelor de absorbție.

Informațiile prezentate de studiul UV al speciilor heteropolianionice complexe sintetizate sunt prezentate în tabelul 2, prin comparație cu cele caracteristice heteropolianionului ligand.

Tabelul 2

BENZI DE ABSORBȚIE ÎN UV ALE HETEROPOLIANIONULUI LIGAND $[KAs_4W_{40}O_{140}]^{27-}$ ȘI HETEROPOLIANIONILOR COMPLECȘI $[KAs_4W_{40}Mn_2O_{140}]^{23-}$, $[KAs_4W_{40}Cd_2O_{140}]^{23-}$, $[KAs_4W_{40}Cr_2O_{140}]^{21-}$

Specie heteropolianionică	Transfer de sarcină		Transfer de sarcină		ε ($1\ mol^{-1}cm^{-1}$)
	ν_1, cm^{-1}	λ_1, nm	ν_2, cm^{-1}	λ_2, nm	
$[KAs_4W_{40}O_{140}]^{27-}$	40 100 (umăr)	249,4	47 700	210	$2,39.10^5$
$[KAs_4W_{40}Mn_2O_{140}]^{23-}$	40 200 (umăr)	248,8	48 000	208,4	$2,27.10^5$
$[KAs_4W_{40}Cd_2O_{140}]^{23-}$	40 000 (umar)	250	47 800	209,3	$2,24.10^5$
$[KAs_4W_{40}Cr_2O_{140}]^{27-}$	40 100 (umăr)	249,4	47 900	208,9	$2,32.10^5$

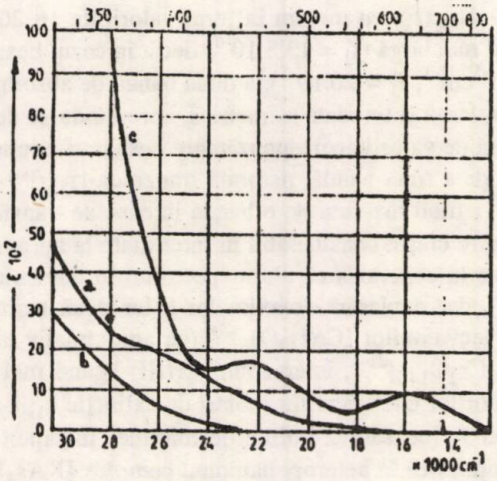


Fig. 1. a,b,c

Compararea valorilor din tabelul 2 indică deplasarea benzii ν_2 spre frecvențe mai înalte în cazul heteropolianionilor complecși față de poziția acestei benzi în cazul heteropolianionului ligand, deplasarea fiind mai accentuată în cazul complexului cu Mn(II). Această deplasare poate fi asociată cu implicarea atomilor de oxigen terminali în coordinarea cationilor Mn(II), Cd(II), Cr(III), ceea ce determină o întărire a legăturilor W-O angajate în transferul de sarcină și, în consecință, energii mai ridicate ale maximelor de absorbție.

Dată fiind configurația electronică a ionilor cu rol de heteroatom secundar în combinațiile heteropolianionice complexe studiate (Mn(II): d^5; Cd(II): d^{10}; Cr(III): d^3), este de așteptat să prezinte benzi datorate tranzițiilor d-d doar complecșii cu heteroatom secundar de Mn(II) și Cr(III).

Spectrele electronice în domeniul vizibil ale acestora au fost înregistrate în soluție apoasă (10^{-3} - 10^{-2}M) și sunt prezentate în figura 1. a,b,c.

În general, soluțiile apoase ale sărurilor Mn(II) prezintă, în domeniul vizibil, spectre formate dintr-o succesiune de benzi înguste ($f \sim 10^{-7}$), undele de intercombinare, cu intensitate extrem de scăzută ($\varepsilon \sim 10^{-2}$ $l/mol^{-1}cm^{-1}$), datorită faptului că toate tranzițiile sunt interzise de spin, singura stare de multiplicitate maximă fiind termenul fundamental $6A_{1g}$. În general spectrele complecșilor Mn(II), sunt dificil de rezolvat, ele complicându-se și mai mult în cazul apariției benzilor de transfer de sarcină, care survin la energii coborâte și acoperă tranzițiile *d-d*. În ceea ce privește ionul Cr(III) (starea fundamentală $4A_{2g}(F)$), cele trei benzi corespunzătoare tranzițiilor permise de spin se rezolvă în general destul de bine în condițiile în care liganzii sunt transparenți pentru domeniul UV; dacă liganzii absorb în domeniul UV cea de-a treia bandă, corespunzătoare tranziției de energie mai ridicată, poate fi mascată. Cât privește cationul Cd(II), configurația sa electronică nu este de natură să permită tranziții *d-d*, în spectrele electronice ale complecșilor săi heteropoliwolframici fiind însă de așteptat benzi de transfer de sarcină.

După cum se observă din figura 1a în spectrul electronic al soluției apoase conținând heteropolianionul complex $[KAs_4W_{40}Mn_2O_{140}]^{23-}$ nu se înregistrează nici una din benzile caracteristice cationului Mn(II); apare însă o bandă lată, de transfer de sarcină, cu începutul situat în jurul valorii de 18 000 cm^{-1}, atribuită tranzițiilor Mn(II) - $[KAs_4W_{40}O_{140}]^{27-}$, care interferează, la energii mai mari, cu banda de transfer de sarcină proprie heteropolianionului ligand, al cărui debut se situează în jurul valorii de 29 000 cm^{-1}. Intensitatea considerabilă a benzii de transfer de sarcină (valoarea coeficientului molar de extincție fiind de ordinul 10^3 $l.mol^{-1}cm^{-1}$), datorată faptului că tranzițiile implicate sunt permise Laporte și de spin, face imposibilă rezolvarea benzilor corespunzătoare tranzițiilor d-d (cu $\varepsilon \sim 10^{-2}$) și, în consecință, evaluarea parametrului de scindare în câmp cristalin.

În spectrul de absorbție electronică în domeniul vizibil al heteropolianionului complex $[KAs_4W_{40}Cd_2O_{140}]^{23-}$ (fig. 1b), așa cum era de așteptat, nu se înregistrează benzi proprii tranzițiilor *d-d*, se constată însă, și în acest caz, o prelungire considerabilă în vizibil a benzii de transfer de sarcină, cu începutul situat în jurul valorii de 23 000 cm^{-1}, care se intensifică în apropierea domeniului ultraviolet, ceea ce indică o implicare a cationilor Cd(II) în transferul de sarcină.

Dintre heteropolianionii complecși $[KAs_4W_{40}Z_2O_{140}]^{n-}$ studiați, cel mai bine se rezolvă spectrul electronic în domeniul vizibil al speciei $[KAs_4W_{40}Cr_2O_{140}]^{21-}$ (fig. 1c). Astfel două dintre cele trei benzi

așteptate pentru complecșii Cr(III) hexacoordinat se rezolvă satisfăcător: banda de energie mai mică ν_1, datorată tranziției $4T_{2g}(F) \leftarrow 4A_{2g}(F)$, cu maxim în jurul valorii de 16 200 cm^{-1} este considerabil mai intensă (ε_1 = 98 $l.mol^{-1}cm^{-1}$) și mai largă ($f_1 = 13{,}5.10^{-4}$) decât în cazul hexaacvaionului $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ ν_1 = 17 400 cm^{-1}, ε_1 = 13,3 $l.mol^{-1}cm^{-1}$, $f_1 = 20.10^{-5}$); a doua bandă de absorbție, datorată tranziției $4T_{1g}(F) \leftarrow 4A_{2g}(F)$, este de asemenea, largă și totodată asimetrică, apropiindu-se de forma de umăr (ν_2 = 23 400 cm^{-1}, ε_2 = 162 $l.mol^{-1}cm^{-1}$, față de valorile corespunzătoare hexaacvaionului ν_2 = 24 600 cm^{-1}, ε_2 - 15,3 $mol^{-1}cm^{-1}$, $f_3 = 28.10^{-1}$); cea de-a treia bandă, datorată tranziției $4T_{1g}(P) \leftarrow 2A_{2g}(F)$, nu serezolvă în spectrul $[KAs_4W_{40}Cr_2O_{140}]^{21-}$, fiind mascată de o bandă intensă de transfer de sarcină, cu începutul în jurul valorii de 24 500 cm^{-1}, care crește considerabil în intensitate la apropierea de domeniul ultraviolet. Analiza acestor informații duce la concluzia că alura spectrului în domeniul vizibil indică o coordinare octaedrică a cationului Cr(III), dar deplasarea maximelor celor două benzi de absorbție înregistrate la energii mai mici în cazul hexaacvaionilor $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ (cu aproximativ la 1200 cm^{-1}) indică, în cazul heteropolianionului $[KAs_4W_{40}Cr_2O_{140}]^{21-}$, interacțiuni Cr(III)-ligand mai slabe decât în ionul Cr(III), hidratat; totodată, creșterea valorilor coeficienților molari de extincție ε_1, ε_2 (de aproximativ 7, respectiv 10 ori) și a tăriei oscilatorului f_1 (cu câteva ordine de mărime) în raport cu valorile corespunzătoare spectrului $[Cr(H_2O)_3]^{3+}$ evidențiază că în heteropolianionul complex $[KAs_4W_{40}Cr_2O_{140}]^{21-}$ poliedrele de coordinare ale cationilor Cr(III) sunt semnificativ distorsionate față de simetria octaedrică perfectă.

Prin extrapolare, se poate considera că în cazul speciilor heteropolianionice complexe $[KAs_4W_{40}Z_2O_{140}]^{n-}$ studiate, heteropolianionului criptat $[KAs_4W_{40}O_{140}]^{27-}$ funcționează ca ligand polidentat slab, cationii Mn(II), Cd(II), Cr(III) fiind hexacoordinați, cu o înconjurare octaedrică distorsionată.

Studiul stabilității termice a speciilor heteropolianionice complexe sintetizate a furnizat informații legate de procesele de transformare fizică și chimică survenite în intervalul de temperatură supus investigației, precum și de efectele termice care însoțesc aceste transformări. S-au înregistrat curbele: (1), $T = f(t)$; (2), ATG ($m=f(t)$); (3), DTG ($dm/dt = f(t)$); (4), DTA ($T=f(t)$). Alura acestor patru curbe este extrem de asemănătoare, fapt ce poate fi atribuit asemănării pronunțate a structurii lor. Curbele (2), ATG indică un proces de pierdere în greutate datorat deshidratării, care se desfășoară continuu în intervalul 35-385°C (Z = Mn(II)); 35-375°C (Z=Cd(II) 35-380°C (Z=Cr(III)); pierderea în greutate până la limitele superioare ale intervalelor de temperatură menționate mai sus corespunde unui număr de 47 (Z=Mn(II)), 52 (Z=Cd(II)), respectiv 50 (Z=Cr(III)) de molecule de apă/heteropolianion complex $[KAs_4W_{40}Z_2O_{140}]^{n-}$

Corelarea curbelor termogravimetrice (2), ATG și termogravimetrice derivate [3], DTG indică faptul că procesul de deshidratate decurge în trei etape succesive; în prima, până la valori ale temperaturii cuprinse între 120-140°C, procesul se desfășoară rapid, cu pierderea unui grup de 32 molecule de apă, în cea de-a doua etapă, până la 240-265°C, se pierde, cu viteză mai mică, al doilea grup de molecule de apă, respectiv 13 (Z=Mn(II)), 18 (Z=Cd(II)), 16 (Z=Cr(III)), iar câte două molecule de apă se pierd într-un proces foarte lent, care se încheie în intervalul 375-385°C.

Curbele termodiferențiale [4], DTA indică trei efecte termice mai importante - două endoterme și unul exoterm - și câteva efecte minore; efectele endoterme, cu maximele situate în intervalele 110-130°C, respectiv 220-250°C, corespund primelor două etape de deshidratare; efectul exoterm, cu maximul situat în jurul temperaturii de 380°C, sugerează faptul că, la această temperatură, odată cu desăvârșirea procesului de deshidratare, survine și distrugerea rețelei cristaline existentă și formarea alteia noi. Prin urmare limitele de stabilitate termică a speciilor heteropolianionice complexe conținând heteropolianionul criptat $[KAs_4W_{40}O_{140}]^{27-}$ ca ligand pentru cationii Mn(II), Cd(II), Cr(III) se situează sub 400°C; asocierea desăvârșirii procesului de deshidratare (prin pierderea ultimelor două molecule de apă) cu începutul procesului de degradare a rețelei cristaline poate fi atribuită existenței, în fiecare heteropolianion complex, a câte două molecule de apă de constituție, ceea ce indică următoarele formule ale speciilor sintetizate de noi: $K_{23}[KAs_4W_{40}Mn_2(H_2O)_2O_{140}].45H_2O$, $K_{23}[KAs_4W_{40}Cd_2(H_2O)_2O_{140}].50H_2O$, $K_{21}[KAs_4W_{40}Cr_2(H_2O)_2O_{140}].48H_2O$.

O serie de concluzii privind structura acestor heteropolicombinații complexe au fost formulate prin corelarea rezultatelor prezentate mai sus cu informațiile legate de structura heteropolianionului $[KAs_4W_{40}O_{140}]^{27-}$, furnizate de literatură [3,4].

Astfel, așa cum s-a menționat deja, heteropolianionul folosit de noi ca ligand $[KAs_4W_{40}O_{140}]^{27-}$, este format din patru subunități cu structură α-Keggin lacunară, AsW_9O_{33}, raportate la patru pseudoaxe de simetrie. Fiecare subunitate de acest fel este formată din câte trei grupe W_3O_{13} dispuse în jurul unui atom de As (II) înconjurat trigonal, astfel încât perechea de electroni neparticipanți ai As(III) este orientată către

lacuna subunității respective. Cele patru subunități AsW_9O_{13} sunt unite între ele, două câte două, prin patru octaedre WO_6. În cadrul unei subunități AsW_9O_{33} fiecărui atom de wolfram îi corespunde câte o singură legătură W-O terminală, celelalte fiind legături cu oxigen în punte (două cu atomi de wolfram din același grup W_3O_{13}, două cu un atom de wolfram dintr-un grup W_3O_{13} diferit dintr-un octaedru WO_6 "exterior" și una cu atomul de arsen propriu subunității respective). Octaedrele WO_6 sunt definite de câte patru atomi de oxigen în punte (doi câte doi comuni cu doi atomi de wolfram din două subunități AsW_9O_{33} diferite, în cadrul fiecărei subunități cei doi atoni de oxigen făcând parte din grupuri W_3O_{13} diferite și de câte doi atomi de oxigen terminali. Lungimile legăturilor terminale W-O din cele două categorii structurale componente ale edificiului heteropolianionic (subunități AsW_9O_{33} și octaedre WO_6) sunt comparabile (valoarea medie 1,75 Å). Cei opt atomi de oxigen terminali ai octaedrelor "externe" WO_6 definesc două plane paralele, aflate la o distanță de 2,49 Å unul de celălalt. În consecință, anionul criptand $[As_4W_{40}O_{140}]^{28-}$ aparține grupului punctual de simetrie D_{2d}, fiind de așteptat o anumită flexibilitate a structurii în jurul celor patru octaedre WO_6.

Perechile de electroni neparticipanți ai arseniului (III) și o parte dintre atomii de oxigen terminali din structura polianionică delimitează, în cadrul acesteia, două categorii de poziții active: una centrală, S_1, criptandă (definită în exclusivitate de cei opt atomi de oxigen terminali din octaedrele WO_6 în punte, situați în cele două plane paralele) ocupată de cationul alcalin și patru poziții S_2, definită, fiecare, de câte cinci nesaturări coordinative: pentru atomi de oxigen terminali (doi proveniți dintr-o subunitate AsW_9O_{33} și ceilalți doi din cele două octaedre WO_6 în punte cu aceasta)⁻ și perechea de electroni neparticipanți ai arseniului (III) propriu subunității AsW_9O_{33} respective. Prin urmare, cei opt atomi de oxigen terminali ai octaedrelor WO_6 în punte sunt implicați atât în definirea poziției criptande S_1, cât și în definirea pozițiilor S_2 (două câte două opuse, respectiv "adiacente").

Între elementele definitorii ale pozițiilor S_2 se stabilesc o serie de interrelații, determinate de poziția lor relativă, care influențează capacitatea lor coordinativă, respectiv maniera de ocupare a lor cu cationii de tip *d*. Astfel, distanțele relativ mari dintre elementele structurale care le definesc, respectiv dimensiunile "largi" ale pozițiilor S_2, le fac incompatibile cu ocuparea lor completă de către cationii cu raze ionice mai mici de 1 A; la realizarea ocupării lor parțiale, prin coordinarea de doi cationi de tip *d*/heteropolianion $[KAs_4W_{40}O_{140}]^{27-}$ concură tendința pronunțată spre saturare coordinativă, caracterul lacunar și flexibilitatea structurii heteropolianionice. Toate acestea determină o serie de modificări conformaționale ale edificiului heteropolianionic, inițiate la nivelul octaedrelor WO_6 în punte și transmise subunităților AsW_9O_{33}, care au drept rezultat formarea de poziții S_2 neechivalente: două dintre ele (opuse) caracterizate printr-o micșorare a distanțelor dintre nesaturările coordinative care le definesc, ceea ce le face compatibile cu coordinarea cationilor cu raze ionice mai mici de 1 A, și altele două ("adiacente" în raport cu primele), caracterizate printr-o sporire a dimensiunilor, fiind astfel inhibate în raport cu coordinarea.

Prin urmare, în cadrul unei poziții S_2 ocupate, cationul de tip d va avea cinci din cele șase vacanțe coordinative satisfăcute astfel: patru dintre ele de către atomii de oxigen terminali (situați în același plan, exterior cationului *Z*, la distanțe față de acesta mai mari decât cele optime dar mai mici decât distanța limită de coordinare, respectiv suma razelor ionice și van der Waals) și a cincea de către o pereche de electroni neparticipanți ai unui atom As(III); cea de a șasea vacanță coordinativă a cationului *Z* va fi satisfăcută de o moleculă de apă, situată axial față de planul definit de cei patru atomi de oxigen, de partea planului opusă atomului de arsen.

În concluzie, înconjurarea cationilor M este octaedrică distorsionată axial, corespunzând unor interacțiuni slabe M-heteropolianion ligand, iar structura reală a heteropolianionilor complecși sintetizați de noi corespunde formulei $[KAs_4W_{40}Z_2(H_2)_2O_{140}]^{n-}$ (n=23 pentru M=Mn(II), Cd(II) și n=21 pentru M=Cr(III)).

Bibliografie

1. MIRONOV, V. și MĂRUȚOIU, C., Analele Universității București, II, 1993, p. 23
2. MIRONOV, V. și MARCU, Gh., Rev. Chim. (București) în curs de apariție
3. LEYRIE, M. și HERVE, G., Nouv. J. Chim., 2, 1978, p. 233
4. ROBERT, F., LEYRIE, M. și HERVE, G., Teze, A.; JEANIN, Y.; Inorg. Chem., **19**, 1980, p. 1746
5. SOUCHAY, P.A., Ions Minereaux Condenses, Masson Paris, 1974
6. POPE, M.T., Heteropoly and Isopoly Oxometalates, Pringes-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1983
7. TSIGDINOS, G.A.; Hetropoly Compounds of molybdenum and tungsten, 1980
8. WEAKLEY, T.J.R., Some Aspects of Heteropolymolibdates and Heteropolytungstates, Structure and Bonding, **18**, 1974

Intrat în redacție: 27 II 1996

ADRIAN VOLCEANOV
CARMEN FLOREA
MIRCEA RĂDULESCU

Sinteza precursorului hidroxilapatitic prin metoda sol-gel și optimizarea condițiilor de sinterizare a hidroxilapatitei

C.Z.: 661. 842. 455

The sol-gel (i.e. polymerical) method was employed to separate a hydroxylapatitic precursor which, calcined at 800°C for 30 min, resulted in a stoichiometric hydroxylapatite, pure from the composition point of view. This was identified by X-ray diffraction analysis. In order to enlarge the applicability of hydroxylapatite in the implants field, its optimum sintering conditions were studied, in order to improve its density and microstructure, its mechanical resistance, respectively

Datorită compoziței sale chimice, aproximativ echivalente cu cea a matricei anorganice a țesuturilor mineralizate din organismele vii, hidroxilapatita (HA), $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, este un material cu un mare potențial de utilizare, ca biomaterial, în aplicațiile implantologice ortopedice și stomatologice.[1-4] Acest material este total biocompatibil și bioactiv, formând o legătură puternică, directă, cu țesuturile osoase adiacente din zona de implantare.

Având o rezistență mecanică redusă, hidroxilapatita poate fi utilizată doar în aplicații implantologice care nu implică apariția unor tensionări mecanice mari în zona de implantare, cum ar fi: rădăcinile dentare artificiale sau ca material de umplutură pentru corectarea defectelor osoase [5]. Pentru a putea extinde aplicabilitatea acestui biomaterial, s-au propus două soluții: a - folosirea hidroxilapatitei ca material de acoperire a substraturilor confecționate din titan, aliaje de titan sau alumină; b - elaborarea unei compoziții ceramice hidroxilapatitice cu proprietăți mecanice mai bune, respectiv a unei matrice de hidroxilapatită conținând diferite faze secundare, viteza de biodegradare a acestui biomaterial, în condiții in-vivo, fiind puternic dependentă de compoziția acestora. Cele mai bune rezultate, din acest punct de vedere, au fost obținute pentru ceramica hidroxilapatitică care a avut în compoziția sa fosfat tricalcic. Se sugerează ideea că întărirea acesteia de către fosfatul tricalcic este rezultatul unei comprimări a suprafeței materialului, pe parcursul aplicării tratamentului termic pentru ceramizare, datorată transformării polimorfe a fosfatului tricalcic din faza β, prezentă în precursorul ceramic, în faza α, conform reacției:

$$\beta\text{-}Ca_3(PO_4)_2 \longrightarrow \alpha\text{-}Ca_3(PO_4)_2 \qquad (1)$$

Rezistența mecanică cea mai puțin corespunzătoare a manifestat-o ceramica hidroxilapatitică cu conținut de oxid de calciu. Mai mult, "amestecul" de oxid de calciu și hidroxilapatită este indezirabil, ca urmare a interacției, în condiții in-vivo, a oxidului de calciu cu lichidele fiziologice.

Referitor la utilizarea hidroxilapatitei ca material de acoperire, în literatura de specialitate sunt menționate o serie de metode de depunere: prin imersare în suspensii-sinterizare; prin imersare în topituri; prin împrăștierea materialului de acoperire; prin tehnica presării izostatice la cald; prin pulverizare în flacără și prin pulverizare în plasmă rece sau fierbinte [6-9].

Cea mai utilizată este tehnica de pulverizare în plasmă dar, aceasta prezintă dezavantajul unei non-

Ing. ADRIAN VOLCEANOV, ing. CARMEN FLOREA și ing. MIRCEA RĂDULESCU, Universitatea Politehnica București, Facultatea de Chimie Industrială

stoechiometrii a materialului de acoperire şi apariţia în stratul ceramic a unor faze secundare vitroase care, fie nu sunt bioactive, fie sunt uşor degradabile în mediul biologic în care se face implantarea. Tehnicile sol-gel au permis, în principiu, depunerea unor straturi de material de acoperire subţiri dar, datorită volatilităţii compuşilor alcooxifosforici folosiţi, este dificil de obţinut o stoechiometrie corespunzătoare a acestora.

Pe lângă metodele clasice de obţinere a ceramicilor hidroxilapatitice prin reacţii în fază solidă, în literatura de specialitate au fost propuse mai multe metode de preparare a hidroxilapatitei stoechiometrice: a- prin precipitare directă din sistemul ternar $Ca(OH)_2$-H_3PO_4-H_2O, [10]; b -preparare din soluţii apoase, în condiţii amonoalcaline, [11]; şi c-preparare prin metoda sol-gel (polimerică)[12]. Această ultimă metodă a constituit punctul de plecare pentru studiul sintezei precursorului hidroxilapatitic şi stabilirea comportării acestuia la sinterizare pe care ne propunem să le prezentăm în acest articol.

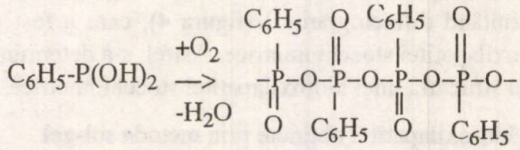
Obţinerea precursorului hidroxilapatitic prin metoda sol-gel

a. Obţinerea precursorului hidroxilapatitic prin metoda sol-gel

Pentru obţinerea hidroxilapatitei s-a pornit de la compusul organic fenildiclorfosfina, C_6H_5-PCl_2, care a fost amestecat cu acetonă şi atent hidrolizat cu apă. Reacţia este puternic exotermă şi are loc conform următoarei ecuaţii:

$$C_6H_5\text{-}PCl_2 + H_2O \longrightarrow C_6H_5\text{-}P(OH)_2 + 2HCl \qquad (2)$$

După răcire la temperatura camerei, soluţia a fost oxidată cu un amestec de acetonă şi azotat de calciu, adăugat în cantitatea stoechiometric necesară obţinerii hidroxilapatitei stoechiometrice (raport molar Ca/P=1,67). Viscozitatea sistemului de reacţie a crescut considerabil în timp. Prin încălzire la 50°C, pe măsura evaporării solventului, s-a obţinut un fluid gălbui având consistenţa unui gel. Reacţia, care are loc, este descrisă de ecuaţia:



(3)

Încălzirea în continuare a amestecului de reacţie la 70°C a dus la formarea unei spume polimerice şi la degajarea oxizilor de azot. Polimerul a fost uscat la 105°C şi calcinat ulterior în aer, în intervalul de temperatură 400-1200°C.

b. Analiza termogravimetrică a precursorului polimeric

Profilul analizelor termogravimetrice ale precursorului polimeric, prezentat în figura 1, pune în evidenţă o pierdere în greutate de aproximativ 4% la 150°C, o pierdere considerabilă de aproximativ 10% în intervalul de temperatură 350-400°C şi o pierdere neînsemnată în greutate la temperaturi de peste 800°C. Produsul ceramic rezultat a avut o masă reprezentând circa 82% din masa polimerică iniţială.

În intervalul de temperatură 350-400°C, pierderea semnificativă în greutate este pusă pe seama importantei cantităţi de compuşi organici care este îndepărtată printr-o reacţie exotermă. La temperaturi de aproximativ 800°C, substanţele organice sunt complet arse, pierderea în greutate la temperaturi mai mari datorându-se pierderii apei de cristalizare.

În urma tratamentelor termice aplicate, polimerul, iniţial de culoare galbenă, suferă modificări de culoare în funcţie de temperatură. Astfel, la temperatura de calcinare de 300°C se observă o uşoară înnegrire, în timp ce mostrele calcinate la 350°C au o culoare brun închis. Calcinarea la temperaturi cuprinse în intervalul 390-500°C determină obţinerea unor mostre gri, în timp ce prin calcinare la temperaturi cuprinse în intervalul 700-850°C se obţin mostre slab gri, respectiv albe.

c. Analiza prin difracţie de raze X

Profilul spectrelor de difracţie de raze X obţinute pentru precursorul polimeric, reprezentat în figura 2, pun în evidenţă faptul că acesta este amorf (a). De asemenea, şi produşii obţinuţi în urma calcinării până la 350°C sunt tot amorfi. Tratarea termică la 400°C determină obţinerea unor mostre cristaline, având însă spectrul de difracţie de raze X (b) diferit de cel corespunzător hidroxilapatitei stoechiometrice. Calcinarea la 800°C determină obţinerea unui material al cărui spectru de difracţie de raze X (c) este asemănător cu cel corespunzător hidroxilapatitei stoechiometrice. La sfârşitul procesului de calcinare se obţine o hidroxilapatită stoechiometrică, spectrul de difracţie de raze X al acesteia fiind similar celui regăsit în

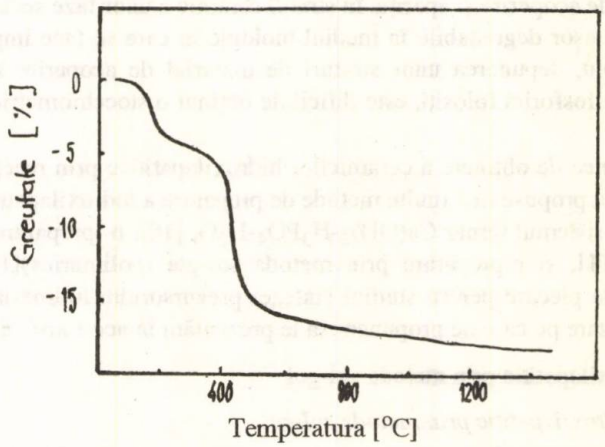


Fig. 1. Profilul diagramelor de analiză termogravimetrică pentru precursorul hidroxilapatitic polimeric

standardul ASTM, pentru hidroxilapatita stoechiometrică (fişa 9-432).

Din spectrele de difracţie de raze X a putut fi desprinsă ideea că reţeaua hidroxilapatitei este mult distorsionată la temperaturi de calcinare mai scăzute şi că faze secundare, cum ar fi: fosfatul tricalcic, fosfatul tetracalcic şi oxidul de calciu, n-au putut fi practic observate.

Figura 3 pune în evidenţă diagrama de flux utilizată pentru obţinerea hidroxilapatitei din precursorul preparat prin metoda sol-gel.

Pe tot parcursul calcinării, raportul molar Ca/P a rămas constant. Pulberea obţinută a fost analizată prin difracţie de raze X, rezultând difractograma I (figura 4), care a fost comparată cu datele din fişa ASTM corespunzătoare hidroxilapatitei stoechiometrice. Astfel, s-a determinat faptul că pudra obţinută pe această cale are compoziţia şi structura unei hidroxilapatitei stoechiometrice, pure.

Comportarea la sinterizare a hidroxilapatitei obţinute prin metoda sol-gel

Deoarece implanturile din ceramici hidroxilapatitice dezvoltă fisuri, ele nesuportând solicitări mecanice mari, s-a încercat optimizarea rezistenţei şi microstructurii acestor materiale prin alegerea convenabilă a parametrilor de sinterizare [13].

Probe de hidroxilapatită cu diferite densităţi şi rezistenţe mecanice s-au putut sinteriza în diferite condiţii: fără presare la cald şi cu presare izostatică la cald. Literatura de specialitate sugerează faptul că există o corespondenţă între lipsa compactării implanturilor din fosfat de calciu şi biocompatibilitatea

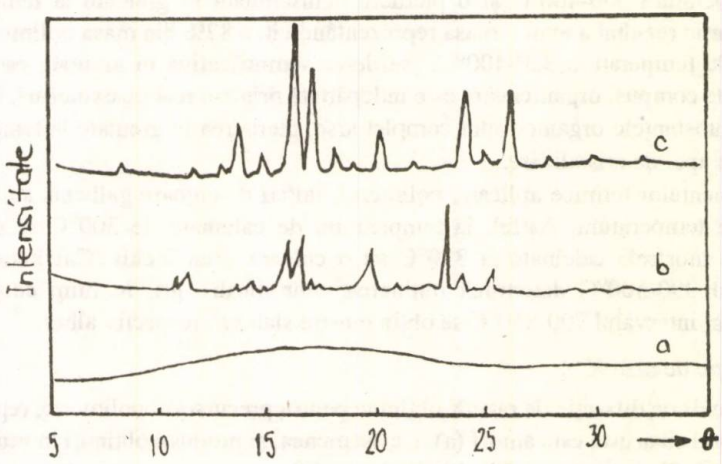


Fig. 2. Profilul spectrelor de difracţie de raze X pentru precursorul hidroxilapatitic tratat termic la diferite temperaturi

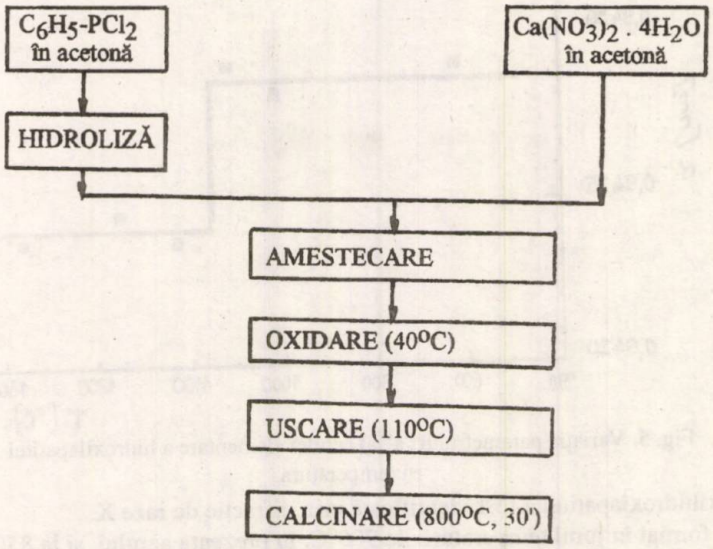


Fig. 3. Diagrama de flux pentru obținerea hidroxilapatitei prin metoda sol-gel urmată de tratare termică

lor.[14] Studiile pe implanturile din hidroxilapatită poroasă, realizate pe crestele alveolare ale câinilor și pe alveolele maxilarului uman, au demonstrat că osul crește spre interiorul porilor deschiși la suprafața implantului. Studii similare, efectuate pe câini și la biopsiile umane, au arătat că implanturile din hidroxilapatită densă ajung să fie înconjurate de țesutul fibros matur, cu o creștere variabilă a noii formațiuni osoase [14]. De Groot [4] a indicat temperatura de 1300°C ca fiind temperatura critică de sinterizare pentru fosfații de calciu având raportul molar Ca/P cuprins în domeniul 1,5-1,7.

Sinterizarea hidroxilapatitei este complicată de două procese: a- dehidroxilarea hidroxilapatitei; b- descompunerea hidroxilapatitei la temperaturi mai mari de1300°C. În timpul dehidroxilării, hidroxilapatita pierde radicali OH^-, în concordanță cu reacția:

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \longrightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-2x}O_x\square_x + x\ H_2O \qquad (4)$$

Produsul deficitar în ioni hidroxil, prezentând vacanțe (□) și având valoarea lui x<1, este cunoscut ca fiind oxihidroxiapatita (OHA), cu formula $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-2x}O_x\square_x$.

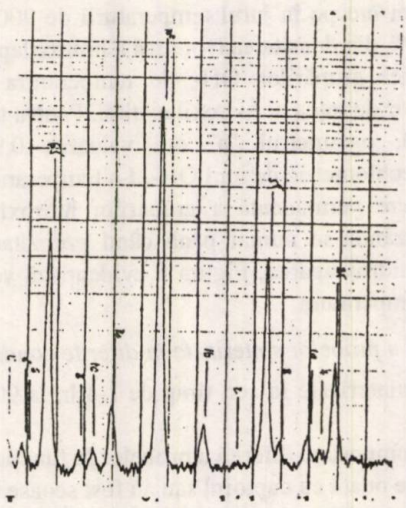


Fig. 4. Difractograma I corespunzătoare hidroxilapatitei obținute prin metoda sol-gel

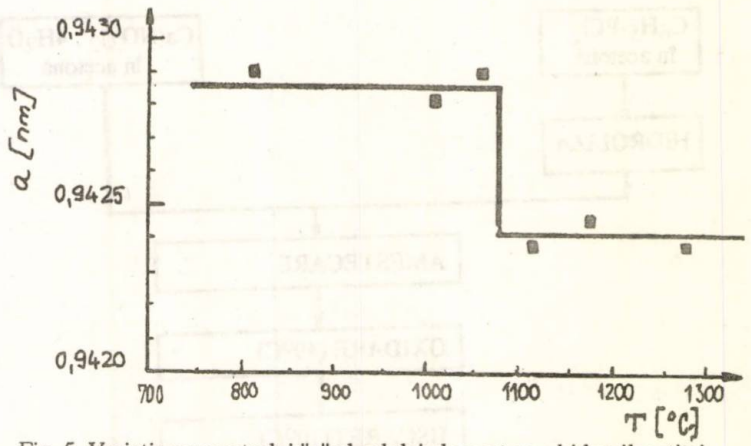


Fig. 5. Variația parametrului "a" al celulei elementare a hidroxilapatitei cu temperatura

Existența oxihidroxiapatitei a fost identificată prin difracție de raze X.

Aceasta s-a format în jurul temperaturii de 900°C, în prezența aerului, și la 850°C, într-un mediu lipsit de umiditate. Încălzirea la temperaturi înalte poate descompune hidroxilapatita în fosfat tricalcic (TCP), $Ca_3(PO_4)_2$, și fosfat tetracalcic (TCPM), $Ca_4P_2O_9$, conform reacției:

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \longrightarrow 2Ca_3(PO_4)_2 + Ca_4P_2O_9 + H_2O \quad (5)$$

S-a studiat modul în care este afectată sinterizarea hidroxilapatitei de dehidroxilare și descompunere. Sinterizarea s-a realizat în aer, într-un domeniu de temperaturi de 900-1250°C, timp de 1-4 h. Comparativ, s-a sinterizat și pirofosfat de calciu, $Ca_2P_2O_7$, care însă nu suferă procesul de dehidroxilare deoarece nu conține ioni OH- în moleculă.

a. Materiale și metode

Pulberea de hidroxilapatită având granule sferice și un raport molar Ca/P de 1,667, a fost compactată la temperatura camerei în interiorul unei matrițe din oțel inoxidabil, prin aplicarea unei presiuni uniaxiale de 350MPa. Pentru lubrifiere, suprafețele interioare ale matriței se ung cu un strat de acid stearic. Compactarea pulberii crude de hidroxilapatită s-a realizat în forme paralelipipedice având dimensiunea de 14 x 14 x 5 mm. Probele au fost sinterizate în aer, durate de timp cuprinse între 1-4 h, în intervalul de temperaturi 900-1250°C. După sinterizare, probele au fost răcite în cuptor, cu o viteză de 100°C/h.

Sinterizarea hidroxilapatitei începe în jurul temperaturii de 900-1000°C, la 1250°C obținându-se densitatea finală, reprezentând 98% din densitatea teoretică a hidroxilapatitei (3,16 g/cm^3).

Dependența stoechiometriei grupărilor OH- de temperatura de închidere a porozității este confirmată de evoluția parametrilor de rețea ai hidroxilapatitei. Pentru temperaturi sub 1100°C, înainte ca porozitatea deschisă să dispară, parametrul "a" are valoarea 0,9428 nm, corespunzătoare unei hidroxilapatite cu un conținut stoechiometric de ioni OH-. La temperaturi mai mari de 1100°C, contracția parametrului "a" indică o pierdere permanentă a grupărilor hidroxil dar, acest parametru nu scade continuu, grupările hidroxil pierzându-se numai până când porozitatea se închide. Proba de produs sinterizat este constituită din oxihidroxiapatită. Figura 5 evidențiază variația parametrului "a" al celulei elementare a hidroxilapatitei cu temperatura.

b. Analiza prin difracție de raze X a probelor sinterizate în diferite condiții

Probele de hidroxilapatită sinterizate în aer, timp de 1-4 h, la 900, 1000, 1100 și 1250°C, au fost analizate prin difracție de raze X.

La 900°C, s-a constatat o comportare diferită a probelor în funcție de condițiile de răcire a acestora, respectiv dacă acestea au fost răcite odată cu cuptorul sau au fost scoase brusc din cuptor. Proba sinterizată la 900°C are o compoziție bifazică, raportul dintre TCP (α și β) și HA fiind dependent de timpul de sinterizare și de condițiile în care se face răcirea probelor. Probele au avut un conținut mai mare în α-TCP la timpi de sinterizare mai mari (4h) și în condițiile în care răcirea s-a făcut odată cu cuptorul. Figurile 6a și 6b pun în evidență spectrele de difracție de raze X corespunzătoare probelor sinterizate la 900°C, răcite brusc (a) și, respectiv, răcite odată cu cuptorul (b).

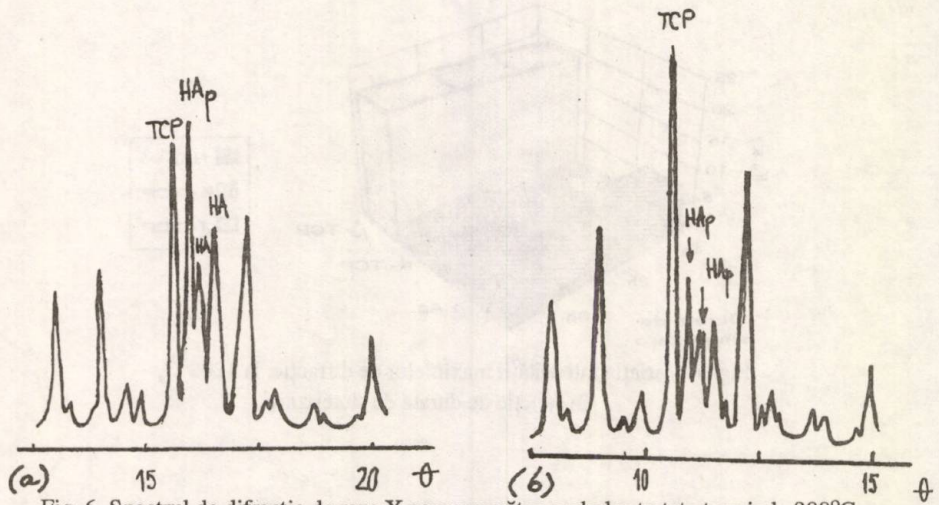


Fig. 6. Spectrul de difracție de raze X corespunzător probelor tratate termic la 900°C, (a) răcite brusc; (b) răcite odată cu cuptorul.

La 1000°C, comportarea la sinterizare a hidroxilapatitei este similară cu cea de la 900°C, cu deosebirea că fazele α-TCP și β-TCP sunt mai bine reprezentate, creșterea temperaturii și duratei de sinterizare determinând creșterea proporției de fază α-TCP. Temperatura de 1000°C corespunde pierderii practic totale a apei, aceasta reprezentând și temperatura la care are loc sfârșitul transformării polimorfe a TCP. Tot la această temperatură începe și închiderea porozității deschise. Cu toate acestea, materialul sinterizat la 1000°C s-a dovedit a fi destul de poros. Acest lucru se poate explica prin faptul că tranziția polimorfă β —>α are loc cu mărire de volum [15].

Analiza difractogramelor obținute la 1100°C evidențiază faptul că la această temperatură transformările sunt de natură calitativă, obținându-se cele mai mari valori ale densității materialelor (2,46 g/cm^3).

Determinările făcute pentru probele tratate termic la peste 1200°C au pus în evidență faptul că hidroxilapatita pierde în mod gradat grupările hidroxil. Acest proces este complet la 1300°C, când hidroxilapatita este complet transformată în OHA și apă.

Din difractogramele de raze X obținute pentru probele tratate termic la peste 1200°C se observă că o parte din β-TCP se transformă în α-TCP, ceea ce face ca proprietățile materialului să fie sensibil mai slabe, comparativ cu cele ale materialului sinterizat la 1100°C.

Oxiapatita formată se descompune în jurul temperaturii de 1450°C, conform reacției:

$$2Ca_{10}(PO_4)_6O \longrightarrow 2Ca_3(PO_4)_2 + Ca_2P_2O_7 + 3\ Ca_4P_2O_9 \qquad (6)$$

Figura 7 evidențiază variația intensității maximelor de difracție în funcție de durata de sinterizare, pentru hidroxilapatită, și cele două forme alotropice ale fosfatului tricalcic.

c. Densificare și microstructură

Densitatea probelor netratate termic de hidroxilapatită, compactate la o presiune uniaxială de 350 MPa, a fost de 1,96 g/cm^3. Considerând că materia primă de la care s-a pornit a fost o hidroxilapatită pură din punct de vedere compozițional, având densitatea teoretică de 3,16 g/cm^3, probele compactate nearse de hidroxilapatită au o densitate relativă de 64%.

Densitățile probelor sinterizate s-au determinat prin metoda hidrostatică și metoda picnometrică pe pulbere. Aplicarea metodei hidrostatice a fost posibilă numai pentru probele tratate termic la 1100 și 1200°C, când porozitatea deschisă a fost închisă. Probele cu porozitate deschisă mare s-au distrus.

Totuși, în urma determinărilor efectuate, s-au obținut valorile de densitate prezentate în tabelul 1, în funcție de temperatura de ardere și durata de sinterizare.

Densitatea probelor sinterizate la 900°C este mai mică decât cea a probelor nearse, datorită pierderii apei ca urmare a desfășurării procesului de dehidroxilare a hidroxilapatitei. Creșterea valorilor de densitate ilustrează faptul că sinterabilitatea hidroxilapatitei crește cu temperatura de sinterizare. Figura 8 pune în evidență densificarea probelor de hidroxilapatită la diferite temperaturi de sinterizare.

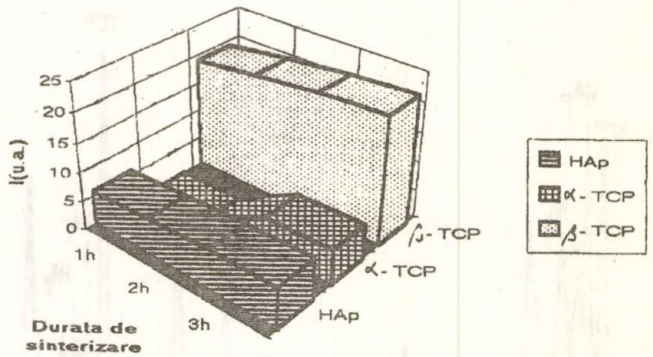


Fig. 7. Variația intensității maximelor de difracție, la 1200°C, în funcție de durata de sinterizare

Tabelul 1

VARIAȚIA DENSITĂȚII PROBELOR DE HIDROXILAPATITĂ ÎN FUNCȚIE DE TEMPERATURĂ ȘI DURATA DE SINTETIZARE

Densitate, g/cm^3				
Temperatură, °C/timp, h	900	1000	1100	1200
1	1,8528	2,0175	2,7853	2,9611
2	1,8707	2,1036	2,8438	2,9869
3	1,9622	2,2184	2,8763	3,0000
4	2,0377	2,3165	2,9113	3,0600
4 (literatură)	1,8900	2,17	2,46	2,45

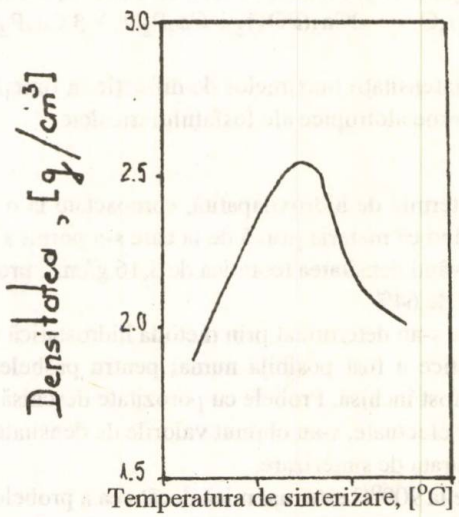


Fig. 8. Densificarea hidroxilapatitei la diferite temperaturi de sinterizare

Densificarea este maximă la o temperatură de sinterizare de 1150°C.

La temperaturi de sinterizare în aer mai mari de 1200°C, densitatea probelor de hidroxilapatită descreşte rapid, această descreştere fiind atribuită descompunerii care este iniţiată chiar de la 1100°C.

Concluzii

Hidroxilapatita stoechiometrică, pură din punct de vedere compoziţional, a fost preparată printr-o metodă sol-gel (polimerică). Analizele de difracţie de raze X au confirmat puritatea structurală a materialului obţinut. Pentru a lărgi domeniul de aplicabilitate al hidroxilapatitei în implantologie, s-au căutat condiţiile optime de sinterizare a acesteia, la 1250°C obţinându-se densitatea şi microstructura cea mai corespunzătoare.

Bibliografie

1. VIDEAU, J.J. şi DUPUIS, V., Eur.J.Solid State Inorg.Chem., **28** 1991, p.303
2. DRIESSENS, F.C.M., Bull. Soc. Chim. Belg., **89** 1980, p. 663
3. De GROOT, K., "Ceramics in Surgery", ed. P.Vincenzin (Elsevier, Amsterdam, 1983), p.79
4. De GROOT, K., Biomater., **1**, 1980, p.47
5. KANAZAWA, K., UMEGAKI,T., YAMASHITA,K., MONMA, H. şi HIRAMATSU, T., J.Mater. Sci. **26** 1991, p.417
6. LANCEFIELD, W.R., "Annals of the New York Academy of Science", **523**, ed. P. Ducheyne şi J. Lemons 1988, p.72
7. AKAO, M. AOKI , H. şi KATO K., J.Mater.Sci. **16** 1981, p.809
8. BAGAMBISA F.B., J.Mater.Sci. **25** 1990, p.5091
9. DENISSEN H., MANGANO, C. şi VENINI, G., "Hydroxylapatite Implants" S.PA Padua 1985, p.19
10. OSAKA A., MIURA Y., TAKEUCHI, K., ASADA, M. şi TAKAHASHI, K., J.Mater.Sci., Mater. Med., **2** 1991, p.51
11. YUBAO L., KLEIN, C.P.A.T ., De WIJN S.J., van der MEER şi K. De GROOT, K., J.Mater.Sci., Mater.Med., **5** 1994, p.263
12. PARTENFELDER,U., ENGEL, A. şi RUSSEL, C., J.Mater. Sci., Mater.Med., **4** 1993, p.292
13. ROYER, A., VIGUE J.C., HEUGEBAERT, M. şi HEUGEBAERT J.C., J.Mater.Sci., Mater.Med., **4** 1993, p 76
14. WINTER, M., GRISS P., de GROOT K., TAGAI, H., HEIMKE, G., . DIJK, H.J.A.V. şi . SAWAI, K., Biomaterials, **2** 1981, p.159
15. WANG,P.E. şi CHAKI, T.K., J. Mater. Sci., Mater. Med., **4** 1993, p.150

Intrat în redacţie: 6 III 1997

LUCIAN GAVRILĂ
ELENA TUDORACHE
ȘTEFAN IVĂȘCAN
SIMONA ASAFTEI

Valorificarea catalizatorilor uzați cu conținut de nichel din industria amoniacului

2. Posibilități de obținere a sărurilor de nichel de uz galvanotehnic

C.Z.: 546. 74: 669. 587

The solutions obtained at the acid leaching of spent nickel-based catalysts from ammonia plants contain various quantities of nickel, aluminium, magnesium, calcium, sodium and potassium ions. Based on the literature solubility data, precipitation separating technologies are suggested, to obtain nickel compounds usable as raw materials for electroplating grade chemicals manufacture. Flow-sheets of technologies involving separation agents as sodium, magnesium, calcium and ammonia hydroxides, sodium and ammonia carbonates are presented and discussed, outlining their advantages and drawbacks.

Pentru obținerea compușilor pe bază de nichel utilizabili în galvanotehnică se pot utiliza diverse materii prime cu un conținut variabil de nichel. Dintre aceste materii prime, reziduurile și subprodusele rezultate în diverse activități industriale prezintă importanță atât din punct de vedere economic, dar mai ales din punct de vedere ecologic. Având în vedere faptul că aceste reziduuri și subproduse apar fie în stare solidă (deșeuri de oțeluri și aliaje, resturi de anozi, catalizatori uzați, baterii Ni-Cd), fie în stare lichidă (băi de nichelare epuizate, ape de spălare), fie sub forma unor paste cu umiditate variabilă (nămoluri), și ținând cont de compoziția variată și variabilă a acestora, nu există o tehnologie unitară capabilă să proceseze întreaga gamă de materii prime menționate. Pornind de la compoziția calitativă și cantitativă a materiilor prime disponibile se pot concepe tehnologii concrete de prelucrare a acestor materii prime, tehnologii care să corespundă unui minim de cerințe: obținerea unor produse de o puritate corespunzătoare, valorificarea cât mai completă a materiilor prime, realizarea produselor în condiții de eficiență economică, tehnologia aplicată să nu ducă la generarea altor reziduuri nocive pentru mediul ambiant.

Orice tehnologie de valorificare a subproduselor și deșeurilor cu conținut de nichel, care utilizează ca primă etapă solubilizarea - selectivă sau neselectivă - a nichelului din materia primă, va cuprinde și una sau mai multe etape care să vizeze obținerea unor soluții de săruri de nichel libere de alți compuși însoțitori, precum și una sau mai multe etape de purificare avansată a soluțiilor de săruri de nichel în vederea atingerii cerințelor de calitate impuse produsului finit, în funcție și de domeniul său de utilizare.

În cazul valorificării nichelului din soluțiile provenite de la dezagregarea catalizatorilor uzați de tip NiO/Al_2O_3 în mediu acid, soluția de la dezagregare va conține cationii Ni^{2+}, H^+ (din acidul utilizat pentru dezagregare), Al^{3+} (provenit din suport), K^+ și Na^+ (proveniți din activatori), Ca^{2+} și Mg^{2+} (proveniți din stabilizatori), precum și anionul acidului cu care s-a efectuat dezagregarea: Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^-. Compoziția cantitativă a soluției rezultate în urma dezagregării va depinde, în special, de tipul de catalizator utilizat, de excesul de acid, de concentrația și tipul acidului, de condițiile de realizare a dezagregării - granulația catalizatorului, durata procesului, condițiile hidrodinamice, temperatură, presiune, precum și de tipul tratamentelor la care a fost supus catalizatorul anterior procesului de dezagregare.

Dintre componenții soluției provenite de la dezagregarea acidă, cationii Ni^{2+}, Al^{3+} și H^+ sunt

Dr. ing. ELENA TUDORACHE, Universitatea Politehnica București, Facultatea de Chimie Industrială; ing. LUCIAN GAVRILĂ, sing. SIMONA ASAFTEI, Universitatea Bacău, Facultatea de Inginerie; prof. dr. ing. ȘTEFAN IVĂȘCAN, Universitatea Tehnică "Gh. Asachi", Facultatea de Chimie Industrială

prezenți în cantitatea cea mai mare, cationii metalelor alcaline (K^+ și Na^+) și alcalino-pământoase (Ca^{2+} și Mg^{2+}) fiind prezenți în cantități mai reduse.

Posibilități de separare a componenților soluției de la dezagregarea acidă a catalizatorilor uzați prin procese de precipitare

Pentru a putea stabili o tehnologie de separare prin precipitare este necesară cunoașterea produselor de solubilitate (P_s) și în special a solubilităților (S) acelor compuși care permit separarea nichelului de aluminiu, calciu și magneziu în două faze distincte. Pe baza datelor existente în literatură [1-8] se pot constata următoarele:

a) solubilitatea hidroxizilor scade în ordinea:

$$Ca(OH)_2 > Mg(OH)_2 > Al(OH)_3 > Ni(OH)_2 ;$$

b) solubilitatea carbonaților scade în ordinea:

$$MgCO_3 > NiCO_3 > CaCO_3$$

în prezența ionilor CO_3^{2-}, aluminiul precipită ca hidroxid;

c) solubilitatea fosfaților scade în ordinea:

$$CaHPO_4 > MgNH_4PO_4 > Mg_3(PO_4)_2 > Ca_3(PO_4)_2 > AlPO_4 ;$$

d) dintre sulfuri, numai NiS este greu solubilă; în prezența ionilor S^{2-}, Al^{3+} precipită ca hidroxid;

e) între compușii nichelului, solubilitatea scade în ordinea:

$$NiCO_3 > Ni(OH)_2 > \alpha\text{-}NiS > \beta\text{-}NiS > \gamma\text{-}NiS ;$$

f) solubilitatea compușilor aluminiului scade în ordinea:

$$K_3[AlF_6] > Na_3[AlF_6] > Al(OH)_3 > AlPO_4 ;$$

g)solubilitatea compușilor calciului scade în ordinea:

$$CaHPO_4 > Ca(OH)_2 > CaSO_4 > CaCO_3 > Ca_3(PO_4)_2 ;$$

h)solubilitatea compușilor magneziului scade în ordinea:

$$MgCO_3 > MgNH_4PO_4 > Mg(OH)_2 > Mg_3(PO_4)_2 ;$$

Posibilități de separare prin precipitarea cu hidroxizi

Solubilitatea hidroxizilor metalici, în soluție apoasă, este puternic influențată de concentrația ionilor H+, existând posibilitatea separării (precipitării selective) prin dirijarea și controlul *p*H. Precipitarea cu alcalii din soluții conținând Ni^{2+} și Al^{3+} trebuie să țină seama de particularitățile sistemului, respectiv de reacțiile posibile în sistem. Dintre agenții de precipitare, pot fi luați în discuție hidroxizii de sodiu, amoniu, calciu și magneziu. Hidroxidul de potasiu nu se recomandă, datorită costului ridicat în comparație cu costul celorlalți agenți de precipitare.

Precipitarea cu hidroxid de sodiu

La tratarea soluțiilor de la dezagregare cu soluții de NaOH, pot avea loc reacțiile:

$$Ni^{2+} + 2(Na^+ + OH^-) \longrightarrow Ni(OH)_2 + 2Na^+ \quad (1)$$

$$Al^{3+} + 3(Na^+ + OH^-) \longrightarrow Al(OH)_3 + 3Na^+ \quad (2)$$

$$Mg^{2+} + 2(Na^+ + OH^-) \longrightarrow Mg(OH)_2 + 2Na^+ \quad (3)$$

$$Ca^{2+} + 2(Na^+ + OH^-) \longrightarrow Ca(OH)_2 + 2Na^+ \quad (4)$$

Aluminiul având comportare amfoteră, $Al(OH)_3$ precipitat se poate resolubiliza în prezența unui exces de NaOH, conform reacției globale [9]:

$$NaOH + A(OH)_3 + 2H_2O \longrightarrow Na[Al(OH)_4(H_2O)_2] \quad (5)$$

Hidroxidul de aluminiu trece în soluție sub formă de cationi Al^{3+} la *p*H < 3,2 și sub formă de anioni la *p*H > 12 [2]. Din punct de vedere analitic, separarea prin precipitare este completă atunci când gradul de trecere a ionului de separat în fază solidă este mai mare de 0,999 [10]. Definind gradul de separare a aluminiului:

$$\eta_{Al^{3+}} = \frac{C^o_{Al^{3+}} - C_{Al^{3+}}}{C^o_{Al^{3+}}} \quad (6)$$

și ținând cont de expresiile produselor de solubilitatea a hidroxizilor:

$$P_{SAl(OH)3} = P_{S1} = C_{Al^{3+}} \times (C_{OH^-})^3 = 3,7 \cdot 10^{-15} \quad (7)$$

$$P_{SNi(OH)2} = P_{S2} = C_{Ni^{2+}} \times (C_{OH^-})^2 = 1,6 \cdot 10^{-14} \quad (8)$$

$$P_{SMg(OH)2} = P_{S3} = C_{Mg^{2+}} \times (C_{OH^-})^2 = 1,2 \cdot 10^{-11} \quad (9)$$

$$P_{SCa(OH)2} = P_{S4} = C_{Ca^{2+}} \times (C_{OH^-})^2 = 3,1 \cdot 10^{-5} \quad (10)$$

se poate calcula concentrația ionilor OH- (respectiv *p*H) la care precipitarea $Al(OH)_3$ se consideră completă ($\eta_{Al} = 0,999$). Înlocuind (7) în (6) și ținând cont de definiția *p*H și de produsul ionic al apei, valoarea *p*H la care precipitarea $Al(OH)_3$ este completă este dată de expresia:

$$pH = -lg\{K_W \times (P_{S1})^{\frac{-1}{3}} \times \left[C^o_{Al^{3+}} \times (1-\eta_{Al^{3+}})^{\frac{1}{3}}\right]\} \quad (11)$$

Înlocuind în (11) valorile η_{Al}, K_W și P_{S1}, se obține expresia:

$$pH = 10,1894 - \frac{1}{3} lg\, C^o_{Al^{3+}} \quad (12)$$

Valoarea *p*H la care precipitarea aluminiului este completă - calculată pe baza ecuației (12) - în funcție de conținutul inițial de aluminiu în soluție este redată în tabelul 1.

În mod analog, definind gradele de separare pentru nichel, calciu și magneziu:

$$\eta_{Ni^{2+}} = \frac{C^o_{Ni^{2+}} - C_{Ni^{2+}}}{C^o_{Ni^{2+}}}\ ;\ \eta_{Ca^{2+}} = \frac{C^o_{Ca^{2+}} - C_{Ca^{2+}}}{C^o_{Ca^{2+}}}\ ;\ \eta_{Mg^{2+}} = \frac{C^o_{Mg^{2+}} - C_{Mg^{2+}}}{C^o_{Mg^{2+}}} \quad (13)$$

se pot obține valorile *p*H la care precipitarea hidroxizilor de nichel, calciu și magneziu este completă, în funcție de concentrația inițială a ionilor Ni^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+} în soluție. În tabelul 2 este redată variația *p*H la începutul precipitării ($C_{Me^{2+}} \times (C_{OH^-})^2 \geq P_{SMe(OH)2}$ și *p*H la care precipitarea ionului metalic este completă ($\eta_{Me} \geq 0,999$).

Tabelul 1

VALORI *p*H PENTRU CARE IONUL Al^{3+} PRECIPITĂ COMPLET LA DIVERSE CONCENTRAȚII INIȚIALE ALE Al^{3+} ÎN FAZA LICHIDĂ

C^o_{Al} [mol/l]	0,001	0,01	0,1	0,5	1,0	5,0	10,0
pH	11,189	10,856	10,522	10,290	10,189	9,956	9,856

Tabelul 2

VARIAȚIA INTERVALULUI DE *p*H ÎN CARE PRECIPITĂ HIDROXIZII DE NICHEL, CALCIU, MAGNEZIU, ÎN FUNCȚIE DE CONCENTRAȚIA INIȚIALĂ A Ni^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+} ÎN SOLUȚIE
pH_1 = pH-UL ÎNCEPUTULUI PRECIPITĂRII; pH_2 = pH-UL PRECIPITĂRII COMPLETE

C^o_{Me} [mol/l]		0,001	0,01	0,1	0,5	1,0	5,0	10,0
Ni^{2+}	pH_1	8,60	8,10	7,60	7,25	7,10	6,75	6,60
	pH_2	10,10	9,60	9,10	8,75	8,60	8,25	8,10
Ca^{2+}	pH_1	13,25	12,75	12,25	11,99	11,75	11,39	11,20
	pH_2	-	-	13,75	13,40	13,25	12,89	12,70
Mg^{2+}	pH_1	10,04	9,54	9,04	8,69	8,54	8,19	8,04
	pH_2	11,54	11,04	10,54	10,19	10,04	9,69	9,54

În realitate, în prezența aluminiului, nichelul precipită înainte de atingerea *p*H-ului calculat. Fenomenul coprecipitării $Ni(OH)_2$ și $Al(OH)_3$, chiar la valori pH mai mici decât cele necesare pentru începerea precipitării nichelului, se datorează atât inducției generate de precipitarea $Al(OH)_3$, cât și adsorbției ionilor Ni^{2+} pe gelul de $Al(OH)_3$. Coprecipitarea nichelului și aluminiului este cunoscută [11], fiind utilizată în procesele de fabricare a catalizatorilor de nichel suportați pe alumine [12, 13].

Analizând datele din tabelul 2, se constată că din soluții cu peste 0,001 mol/l Ni^{2+}, acesta poate fi separat prin precipitare cu NaOH, fără a precipita și $Ca(OH)_2$. În condițiile în care $C^o_{Ni} \simeq C^o_{Mg}$, coprecipitarea parțială a $Mg(OH)_2$ alături de $Ni(OH)_2$ nu poate fi evitată. Nichelul și magneziul se pot separa prin precipitare secvențială cu NaOH numai în cazul în care în soluția inițială aceste elemente se găsesc în raport molar Ni:Mg ≥ 2. Ținând cont că redizolvarea $Al(OH)_3$ sub formă de aluminați de sodiu este completă doar la pH > 12, se poate considera că în aceste condiții magneziul va precipita complet, iar calciul parțial. Un proces tehnologic de separare cu NaOH a cationilor din soluția de dezagregare a catalizatorilor uzați este redat în figura 1. O variantă asemănătoare este propusă pentru extragerea nichelului din catalizatorii uzați în vederea reintroducerii sale ca azotat în procesul de fabricare a catalizatorilor, fără o îndepărtare prealabilă a calciului și magneziului [14].

Precipitarea cu hidroxid de amoniu

Comparativ cu hidroxizii metalelor alcaline, NH_4OH este o bază slabă ($K_b = 1,76.10^{-5}$ la 298 K) [2, 8]. Ținând cont de relația de definiție a K_b:

$$K_b = \frac{C_{NH_4} \times C_{OH^-}}{C_{NH_4OH}} \tag{14}$$

și de faptul că $C_{NH4+} = C_{OH^-}$ și $C_{NH4OH} = C^o_{NH4OH} - C_{OH-}$, se obține expresia de calcul a pH-ului soluțiilor de NH_4OH, în funcție de concentrația acestora:

$$pH = -lgK_W + lg\{-\frac{K_b}{2} + \left[\frac{(K_b)^2}{4} + \sqrt{K_b \times C^o_{NH_4OH}}\right]\} \tag{15}$$

Valorile *p*H calculate cu ecuația (15) sunt valabile în absența ionilor străini (tabelul 3). În prezența altor ioni, valoarea pH se înlocuiește cu p_aH, care ține seama de tăria ionică a soluției:

$$p_aH = pH = lg\gamma+ \tag{16}$$

O particularitate a procesului de precipitare cu hidroxid de amoniu o constituie faptul că $Ni(OH)_2$ format inițial se resolubilizează cu formare de ioni complecși de tipul $[Ni(NH_3)_x]^{2+}$, unde x = 1 ... 6. Reacțiile posibile în sistem vor fi deci:

$$Ni^{2+} + 2(NH_4^+ + OH^-) \longrightarrow Ni(OH)_2 + 2NH_4^+ \quad (17)$$

$$Ni^{2+} + x(NH_4^+ + OH^-) \longrightarrow [Ni(NH_3)_x]^{2+} + xH_2O \quad (18)$$

$$Al^{3+} + 3(NH_4^+ + OH^-) \longrightarrow Al(OH)_3 + 3NH_4^+ \quad (19)$$

$$Mg^{2+} + 2(NH_4^+ + OH^-) \longrightarrow Mg(OH)_2 + 2NH_4^+ \quad (20)$$

$$Ca^{2+} + 2(NH_4^+ + OH^-) \longrightarrow Ca(OH)_2 + 2NH_4^+ \quad (21)$$

Corelând datele din tabelul 2 cu cele din tabelul 3, se constată că ionul Ca^{2+} nu poate fi precipitat decât parțial din soluții cu peste 5 moli/l NH_4OH, iar ionul Mg^{2+} poate fi complet îndepărtat doar dacă se găsește în concentrații mai mari de 1 mol/l. Redizolvarea $Al(OH)_3$ conform reacției:

$$Al(OH)_3 + (NH_4^+ + OH^-) \longrightarrow NH_4^+ + [Al(OH)_4]^- \tag{22}$$

Tabelul 3

VARIAȚIA *p*H-ULUI SOLUȚIILOR DE HIDROXID DE AMONIU ÎN FUNCȚIE DE CONCENTRAȚIA ACESTORA LA 298 K

C^o_{NH4OH} [mol/l]	0,001	0,01	0,1	0,5	1,0	5,0	10,0	15,0
*p*H	10,09	10,60	11,12	11,47	11,62	11,97	12,12	12,21

depinde de *p*H-ul mediului. Dizolvarea alcalină a $Al(OH)_3$ este împiedicată de prezența în concentrații

ridicate a anionilor Cl^- sau SO_4^{2-} (din acidul utilizat la dezagregarea catalizatorilor), care, prin scăderea coeficientului mediu de activitate, duc la scăderea p_aH-ului [15]. În aceste condiții, la tratarea soluției de la dezagregare cu soluții de amoniac, va precipita complet $Al(OH)_3$ și parțial $Mg(OH)_2$, rămânând în soluție ionii Mg^{2+} (parțial), Ca^{2+} și nichelul sub forma cationilor complecși $[Ni(NH_3)_x]^{2+}$. Procedeele de precipitare cu hidroxid de amoniu sunt utilizate la separarea nichelului din catalizatori uzați [16, 17] sau din deșeuri din oțel inoxidabil [18].

Precipitarea cu hidroxid de calciu

Hidroxidul de calciu este o bază slabă ($K_b = 3,74.10^{-3}$) cu solubilitate redusă ($P_S = 3,1.10^{-5}$; $S = 1,98.10^{-2}$ moli/l). Precipitarea cu hidroxid de calciu se poate realiza numai din soluții de cloruri sau azotați; din soluțiile de sulfați există riscul precipitării sulfatului de calciu. În tabelul 4 este redată variația pH-ului soluțiilor de hidroxid de calciu în funcție de concentrația acestora [15]. Chiar la saturație, nu se atinge pH-ul necesar solubilizării $Al(OH)_3$ ca aluminat. Comparând datele din tabelul 4 cu cele din tabelul 2 se constată că, atât nichelul cât și magneziul, vor precipita complet sub formă de hidroxizi.

Precipitarea cu hidroxid de calciu ar putea fi utilizată când se urmărește separarea metalelor alcaline, care vor rămâne în soluție. Precipitatul de hidroxizi de aluminiu, nichel, magneziu se prelucrează în continuare conform schemelor-bloc redate în figurile 2 - 4. Schema din figura 2 are avantajul că utilizează un reactiv de precipitare ieftin - laptele de var, iar din precipitatul de hidroxizi se pot solubiliza secvențial nichelul (cu amoniac) și aluminiul (cu hidroxid de sodiu). Prin solubilizare secvențială, consumurile de NH_3 și NaOH sunt minime, iar o spălare corespunzătoare a precipitatelor poate duce la obținerea unor compuși de puritate acceptabilă.

Conform schemei din figura 3, se solubilizează mai întâi magneziul prin tratare cu apă saturată cu dioxid de carbon, magneziul fiind recuperat sub formă de carbonat la încălzirea soluției. Nichelul este solubilizat cu NH_3 și valorificat ulterior sub formă de săruri, iar hidroxidul de aluminiu poate fi valorificat ca oxid, sulfat, azotat, fluorură sau fluoroaluminați.

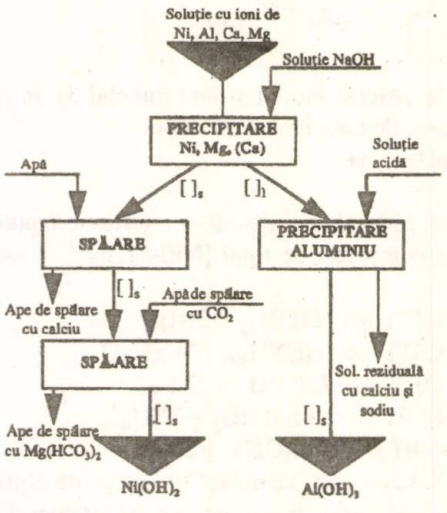


Fig.1. Schema de separare a componentelor din soluția de dezagregare cu soluții de hidroxid de sodiu

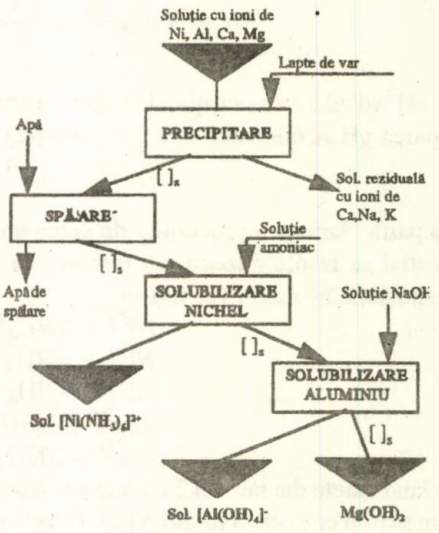


Fig. 2. Schema de separare a componentelor din soluția de dezagregare cu hidroxid de calciu

Tabelul 4

VARIAȚIA *p*H-ULUI SOLUȚIILOR DE HIDROXID DE CALCIU ÎN FUNCȚIE DE CONCENTRAȚIA ACESTORA

$Ca(OH)_2$ [mol/l]	0,001	0,005	0,10	0,0198
pH	10,65	11,23	11,45	11,65

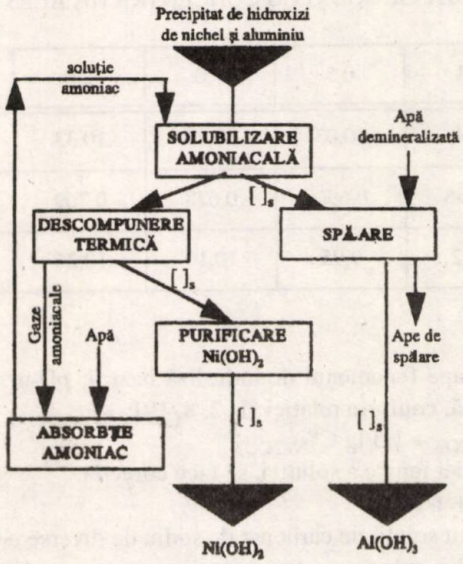


Fig. 3. Schema procesului de valorificare a amestecului de hidroxizi de Ni și Al prin solubilizare selectivă cu amoniac

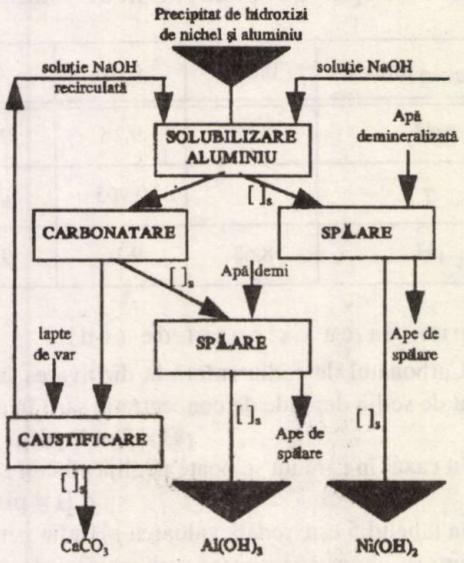


Fig.4. Schema procesului de valorificare a amestecului de hidroxizi de Ni și Al prin solubilizare selectivă cu hidroxid de sodiu

Avantajul acestei variante este renunțarea la utilizarea NaOH care este scump, evitându-se totodată impurificarea $Ni(OH)_2$ cu ioni de sodiu. Amoniacul utilizat poate fi regenerat și reintrodus în proces. În cazul în care există soluții de NaOH disponibile la un preț acceptabil, procesul poate fi realizat conform schemei din figura 4.

Precipitarea cu hidroxid de magneziu

Hidroxidul de magneziu este o bază mai slabă decât hidroxidul de calciu și mai puțin solubilă decât aceasta, dar mult mai solubilă decât $Ni(OH)_2$ și $Al(OH)_3$. Ionii OH^- puși în libertate la disocierea $Mg(OH)_2$ asigură un pH de 8,5 - 9,0, suficient pentru precipitarea nichelului și aluminiului. Ionii Ca^{2+} vor rămâne în soluție, neputându-se asigura pH-ul de precipitare al acestora. În aceste condiții, la tratarea soluției de la dezagregarea catalizatorilor uzați cu o suspensie de oxid sau hidroxid de magneziu se va forma o fază solidă conținând $Ni(OH)_2$, $Al(OH)_3$ precum și excesul de $Mg(OH)_2$, în faza lichidă rămânând ionii Mg^{2+} (parțial), Ca^{2+}, Na^+, K^+. Din faza solidă, $Mg(OH)_2$ se poate elimina prin spălare cu apă saturată cu dioxid de carbon, amestecul de hidroxizi de nichel și aluminiu rămas, putând fi prelucrat după una din schemele redate în figurile 2 - 4. Pentru ca procedeul să fie eficient economic, este necesară reciclarea magneziului trecut în soluție. Pentru aceasta, de exemplu, se poate separa sarea de magneziu (sulfat sau clorură) prin cristalizare, urmată de o descompunere termică a acesteia cu regenerarea oxidului de magneziu.

Posibilități de separare prin precipitare cu carbonați

La tratarea soluțiilor de la dezagregarea catalizatorilor uzați cu o soluție de carbonat pot precipita carbonatul și carbonatul bazic de nichel, hidroxidul de aluminiu, carbonatul de calciu, carbonatul și carbonatul bazic de magneziu. Trebuie menționat faptul că atât carbonații de nichel, cât și cei de magneziu, au o comportare specifică în prezența ionului amoniu. Carbonatul și carbonatul bazic de nichel se solubilizează în soluții de amoniac, carbonat sau clorură de amoniu, cu formarea ionilor complecși $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ [1, 9,19]. În prezența ionilor amoniu, precipitarea magneziului este parțială, iar un exces de carbonat sau clorură de amoniu duce la resolubilizarea precipitatului [1, 19]. Fenomenul este explicat prin pH-ul prea scăzut ca să permită precipitarea completă a magneziului [1].

Tabelul 5

VARIAȚIA *p*H-ULUI SOLUȚIILOR DE CARBONAT DE SODIU CU CONCENTRAȚIA ACESTORA

C^{o}_{Na2CO3} [mol/l]	0,001	0,01	0,1	0,5	1,0	2,0	10,0
*p*H	8,68	9,18	9,68	10,03	10,18	10,33	10,68
γ	-	0,905	0,766	0,690	0,678	0,709	-
pH	8,68	9,16	9,62	9,95	10,10	10,26	-

Precipitarea cu carbonat de sodiu

Carbonatul de sodiu suferă la dizolvarea în apă fenomenul de hidroliză bazică; *p*H-ul soluției de carbonat de sodiu depinde de concentrația sării în apă, conform relației [1, 2, 8, 19]:

$$pH = 7+1/2\ pK_{1H2CO3} + 1/3 \lg C^{o}_{Na2CO3} \quad (23)$$

În cazul în care nu se poate neglija efectul tăriei ionice a soluției, se face corecția:

$$p_aH = pH + 1/2 \lg\gamma \quad (24)$$

În tabelul 5 este redată valoarea *p*H-ului pentru soluții de carbonat de sodiu de diverse concentrații. După cum se observă, prezența carbonatului de sodiu crează condiții pentru precipitarea aluminiului ca hidroxid, a nichelului și magneziului sub formă de carbonați bazici și a calciului sub formă de carbonat. Valoarea *p*H-ului nu permite trecerea hidroxidului de aluminiu în aluminat, ca urmare este evitată resolubilizarea aluminiului.

Se observă că la tratarea soluțiilor de dezagregare cu carbonat de sodiu precipită toți cationii, mai puțin sodiul și potasiul. Precipitatul de hidroxizi și carbonați poate fi ulterior tratat cu NaOH, solubilizându-se astfel aluminiul și separându-se de nichel, magneziu și calciu. Prin tratarea în continuare a precipitatului cu carbonat de amoniu se solubilizează nichelul și magneziul, separându-se astfel de calciu. Soluția amoniacală cu conținut de nichel și magneziu este supusă termohidrolizei în vederea precipitării carbonatului bazic de nichel (fig. 5). Dacă conținutul soluției inițiale în calciu și magneziu este redus, precipitatul rămas după solubilizarea aluminiului poate fi dizolvat în mediu acid, din soluția astfel obținută îndepărtându-se calciul și magneziul prin schimb ionic.

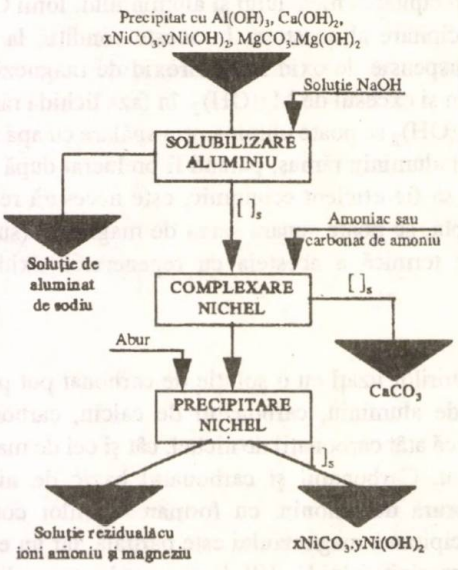


Fig.5. Schema-bloc a procesului de prelucrare a precipitatului obținut prin tratarea soluțiilor de dezagregare cu carbonat de sodiu - varianta cu solubilizarea aluminiului

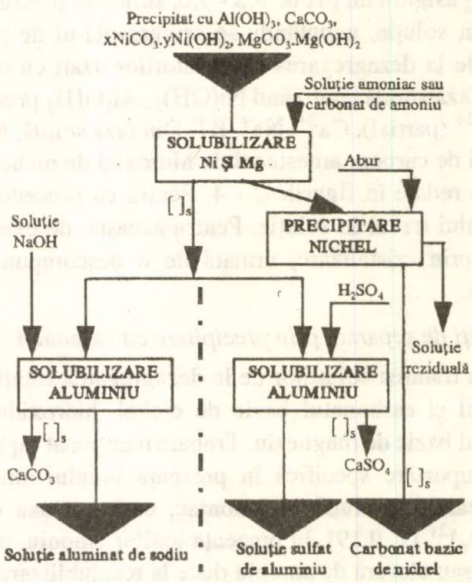


Fig.6. Schema-bloc a procesului de prelucrare a precipitatului obținut prin tratarea soluțiilor de dezagregare cu carbonat de sodiu - varianta cu solubilizarea nichelului și magneziului

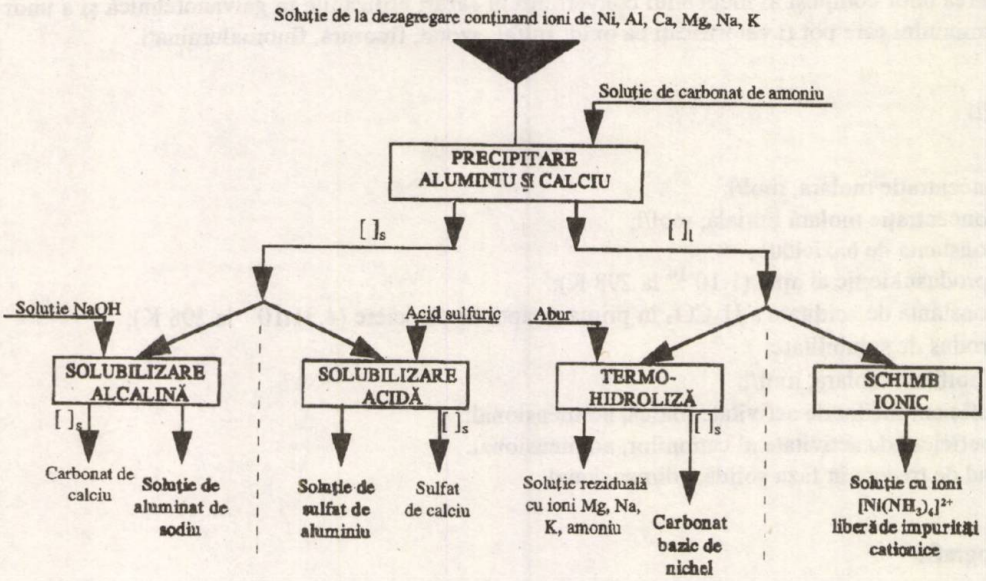


Fig.7. Schema-bloc de prelucrare a soluțiilor provenite de la dezagregarea catalizatorilor NiO / Al_2O_3 prin tratare cu carbonat de amoniu

O altă variantă ar putea consta în tratarea precipitatului conținând aluminiu, nichel, magneziu și calciu cu soluții de hidroxid sau carbonat de amoniu, în vederea solubilizării nichelului și magneziului. Precipitatul conținând aluminiu și calciu poate fi tratat cu NaOH pentru solubilizarea aluminiului sau poate fi tratat cu acid sulfuric obținându-se o soluție de sulfat de aluminiu utilizabilă la tratarea apelor și un reziduu solid de sulfat de calciu. Soluția carboamoniacală conținând nichelul și magneziul poate fi prelucrată prin termohidroliză în vederea reprecipitării carbonatului bazic de nichel, realizându-se astfel separarea sa de magneziu (fig. 6).

Precipitarea cu carbonat de amoniu

În soluție apoasă carbonatul de amoniu hidrolizează, pH-ul soluției fiind independent de concentrația inițială a soluției și având valoarea de 7,8. Deoarece produșii de hidroliză sunt foarte puțin disociați, $p_aH \simeq pH$ [1]. La tratarea soluției de la dezagregare cu o soluție de carbonat de amoniu aluminiul precipită ca hidroxid, calciul sub formă de carbonat, magneziul, nichelul și ionii metalelor alcaline rămânând în soluție. Din faza solidă se poate separa calciul de aluminiu prin una din metodele amintite la precipitarea cu carbonat de sodiu. Soluția conținând ionii $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, Mg^{2+}, Na^+ și K^+ trebuie prelucrată în vederea obținerii unui compus de nichel liber de impurități. Metoda cea mai convenabilă în acest caz este termohidroliza, care permite separarea nichelului sub formă de carbonat bazic solid, sau, dacă ionii metalelor alcaline și alcalino-pământoase sunt în cantități reduse, se poate aplica schimbul ionic selectiv. O schemă-bloc a variantelor procesului este redată în figura 7.

Concluzii

Soluțiile obținute la dezagregarea în mediu acid a catalizatorilor uzați de tip Ni/Al_2O_3 au o compoziție complexă și variabilă, în funcție de tipul catalizatorului, tipul acidului utilizat la dezagregare și de condițiile în care se desfășoară procesul de dezagregare. Datorită acestui fapt nu există o tehnologie general aplicabilă pentru prelucrarea acestor soluții în vederea obținerii unor produși utili - în speță compuși ai nichelului utilizabili în galvanotehnică.

Pe baza datelor de solubilitate existente în literatură s-au studiat echilibrele de precipitare ale cationilor prezenți în soluțiile de la dezagregare în cazul utilizării soluțiilor de hidroxizi și carbonați în calitate de agenți de precipitare. În toate cazurile analizate s-au elaborat schemele-bloc ale proceselor tehnologice, evidențiindu-se avantajele și dezavantajele acestora.

Variantele tehnologice propuse permit o separare eficientă a cationilor din soluția de la dezagregare, cu obținerea unor compuși ai nichelului convertibili în săruri utilizabile în galvanotehnică și a unor compuși ai aluminiului care pot fi valorificați ca oxid, sulfat, azotat, fluorură, fluoroaluminați.

Notații

C- concentrație molară, mol/l;
C^o- concentrație molară inițială, mol/l;
K_b- constantă de bazicitate;
K_W- produsul ionic al apei (1.10^{-14} la 298 K);
K_1- constanta de aciditate a H_2CO_3 în prima treaptă de disociere ($4,31.10^{-7}$ la 298 K);
P_S- produs de solubilitate;
S- solubilitate molară, mol/l;
γ- coeficient mediu de activitate ionică, adimensional;
γ_+- coeficient de activitate al cationilor, adimensional;
η- grad de trecere în faza solidă, adimensional.

Bibliografie

1.POPA, G. și PARALESCU, I.A., Chimie analitică, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1977
2.PIETRZYK, D.J. și FRANCK, C.W., Chimie analitică, Ed. Tehnică, București, 1989
3.FI{EL, S., BOLD, A., MOCANU, R. și SÂRGHIE, I., Chimie analitică cantitativă - Gravimetrie, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1973
4.NIAC, G., VOICULESCU, V., BÂLDEA, A. și PREDA, M., Formule, tabele, probleme de chimie fizică, Ed. Dacia , Cluj-Napoca, 1984
5.*** Spravochnik khimika, Ed. II, III, Izd. Khimiya, Moskva - Leningrad, 1964
6.OPREA, F., Procedee speciale în metalurgia metalelor neferoase, Ed. Tehnică, București, 1985
7.GÂDEA, S., RÎU, A., OPREA, F., TRIP{A, I. și GERU, N. (coord.), Manualul inginerului metalurg, I, Ed. Tehnică, București, 1978
8.SERACU, D.I., Îndreptar de chimie analitică, Ed. Tehnică, București, 1989
9.SPACU, P., GHEORGHIU, C., STAN, M. și BREZEANU, M., Tratat de chimie anorganică, III, Ed. Tehnică, București, 1978
10.JERCAN, E., Metode de separare în chimia analitică, Ed. Tehnică, București, 1983
11.BLEJOIU, {.I., OSICEANU, P., STINICI, N., VASS, M., CIOROIANU, T. și VIDEANU, V., Rev. Chim. (București), **44**, nr. 6, 1993, p. 546
12.IOFFE, I.I. și PISMEN, L.M., Cataliza eterogenă în ingineria chimică, Ed. Tehnică, București, 1967
13.BALASANIAN, I., Elaborarea și caracterizarea catalizatorilor pentru industria anorganică, Institutul Politehnic "Gh. Asachi", Iași, 1987
14.*** Brevet RO-84612, 1984
15.GAVRILI, L., Elaborarea unor tehnologii de recuperare a nichelului sub formă de sulfat de nichel, clorură de nichel sau nichel metalic, din soluțiile provenite de la dezagregarea catalizatorilor uzați, Referat în cadrul tezei de doctorat,Universitatea Tehnică "Gh. Asachi" Iași, 1994
16.*** Brevet RO-83031, 1984
17.*** Brevet RO-101124, 1991
18.*** Brevet RO-66600, 1979
19.KRESHKOV, A.P. și YAROSLAVTSEV, A.A., Course of Analytical Chemistry, 1, Mir Publishers, Moscova, 1977

Intrat în redacție: 19.II.1996

SONIA GUTT
GHEORGHE GUTT

Contribuţii la stabilirea bilanţului de materiale şi energetic pentru procesul de nichelare electrochimică cu convecţie ultrasonoră

C.Z.: 669. 248

The paper deals with the material balance in galvanic deposits. In this case, the material and energy balance for nickel galvanic deposit in the ultrasonic field is carried out. The starting point is theoretical balances. The real material balance is obtained after a long series of experiments. The material and energy balance also include the contribution of ultrasonic convection, quantitative and qualitative point of view for the galvanic deposit and only quantitatively for the energetic efficiency by supplemetary energetic consumption. All experimental data were computed according to a specially devised programme which led us to threedimension graphics and to analytical expressions by means of regression analysis for different dependencies and influence factors

Bilanţul de materiale

Corelarea cantităţilor de substanţe separate la cei doi electrozi ai unei celule galvanice cu randamentul de curent, intensitatea şi timpul, ţinându-se cont de compoziţia băii de nichelare, se poate realiza prin bilanţul de materiale elaborat pe componenţi. La elaborarea bilanţului s-a pornit de la ecuaţia stoechiometrică a unui proces chimic, scrisă sub forma:

$$\nu_{A1} \cdot A_1 + \nu_{A2} \cdot A_2 + \ldots + \nu_{An} \cdot A_n = \nu_{A'1} \cdot A'_1 + \nu_{A'2} \cdot A'_2 + \ldots + \nu_{A'n} \cdot A'_n \quad (1)$$

sau sub forma:

$$\sum_{i=1}^{n} \nu_{A_i} \cdot A_i = \sum_{i=1}^{n} \nu_{A'_i} \cdot A'_i \quad (2)$$

unde:

ν_{Ai} este coeficientul stoechiometric al reactanţilor;
$\nu_{A'i}$ - coeficientul stoechiometric al produselor de reacţie;
A_i, A'_i - reactanţi, respectiv produse de reacţie.

În cazul depunerilor galvanice masa iniţială de reacţie se consideră formată din electrolitul din care se realizează depunerea, respectiv în cazul concret al nichelării, compoziţia băii Watt.

După cum este cunoscut, la cei doi electrozi se desfăşoară reacţii electrochimice principale, reacţii electrochimice secundare, precum şi reacţii chimice secundare. Pentru a exprima stadiul cantitativ al băii galvanice la un moment oarecare se face apel la gradul de transformare η_{Ak} al componentului valoros sau al unui component oarecare. Această mărime se defineşte ca fracţie transformată a reactantului valoros şi

Conf. dr. ing. SONIA GUTT şi prof. dr. ing. GHEORGHE GUTT, Universitatea Suceava

se exprimă prin relația:

$$\eta_{A_k} = \frac{n^o_{A_k} - n_{A_k}}{n^o_{A_k}} = \frac{n^o_{A_i} - n_{A_i}}{\frac{\nu_{A_i}}{\nu_{A_k}} \cdot n^o_{A_k}} = \frac{n_{A'_i} - n^o_{A_i}}{\frac{\nu_{A_i}}{\nu_{A_k}} \cdot n_{A_k}} \tag{3}$$

unde:

n^o_{Ai}, n^o_{Ak} este compoziția masei de reacție inițială a componentului A_i, respectiv a componentului valoros A_k;

n_{Ai}, n_{Ak} - compoziția masei de reacție la un moment dat a reactanților (A_i), respectiv a produselor de reacție (A_i).

Utilizarea variabilei grad de transformare pentru caracterizarea cantitativă a procesului permite dezvoltarea calculului stoechiometric în formă simplă și întocmirea sistemului de ecuații de bilanț în formă corespunzătoare utilizării acestora pentru descrierea cantitativă a procesului. Pornindu-se de la compoziția masei de reacție la un moment oarecare exprimată prin mărimile:

$$n_{A1} \ldots n_{An};\ n_{Ai} \ldots n_{An} \tag{4}$$

pentru fiecare component se pot scrie următoarele ecuații de bilanț:

$$n_{A_i} = n^o_{A_i} - \frac{A_i}{A_k} \cdot n^o_{A_k} \cdot \eta_{A_k} \tag{5}$$

$$n_{A'_i} = n^o_{A_i} - \frac{A'_i}{A_k} \cdot n^o_{A_k} \cdot \eta_{A_k} \tag{6}$$

$$n_{A''i} = n^o_{A''i} \tag{7}$$

numărul de moli ai substanțelor inerte la un moment oarecare și la momentul zero. În cazul nichelării din baia Watt acidul boric poate fi considerat inert întrucât concentrația lui se păstrează în limite mari constantă în timpul exploatării băii de nichelare.

Numărul total de moli din masa de reacție la un moment oarecare se exprimă prin ecuația de bilanț:

$$n_T = \sum_{i=1}^{n} n^o_{A_i} + \sum_{i=1}^{m} n^o_{A'_i} + \sum_{i=1}^{s} n_{A''_i} \frac{\sum_{i=1}^{n} \nu_{A'_i}}{\nu_{A_k}} \cdot n^o_{A_k} \cdot \eta_{A_k} + \frac{\sum_{i=1}^{m} \nu_{A_i}}{\nu_{A_k}} \cdot n^o_{A_k} \cdot \eta_{A_k} =$$

$$= n^o_T + \frac{\sum_{i=1}^{m} \nu_{A'_i} - \sum_{i=1}^{n} \nu_{A_i}}{\nu_{A_k}} \cdot n^o_{A_k} \cdot \eta_{A_k} \tag{8}$$

ecuația (8) poate fi scrisă și sub forma:

$$n_T = n^o_T \left(1 + \frac{\sum_{i=1}^{m} \nu_{A_i} - \sum_{i=1}^{n} \nu_{A_i}}{\nu_{A_{kn}}} \cdot \frac{n^o_{A_k}}{n^o_T} \cdot \eta_{A_k} \right) = n^o_T (1 + \alpha \cdot \eta_{A_k}) \tag{9}$$

unde:

$$\alpha = \frac{\sum_{i=1}^{m} \nu_{A'_i} - \sum_{i=1}^{n} \nu_{A_i}}{\nu_{A_k}} \cdot \frac{n^o_{A_k}}{n^o_T} \tag{10}$$

Dacă în locul numărului de moli se lucrează în unități de masă, ecuația (9) devine:

$$m_T = m_T^o \left(1 + \frac{\sum_{i=1}^{m} \nu \cdot M_{A'_i} \cdot \nu_{A'_i} - \sum_{i=1}^{n} \nu \cdot M_{A_i} \cdot \nu_{A_i}}{M_{A_k} \cdot \nu_{A_k}} \cdot \frac{m_{A_k}^o}{m_T^o} \cdot \eta_{A_k} \right) = m_T^o (1 + \bar{\alpha} \cdot \eta_{A_k}) \tag{11}$$

unde:

$$\bar{\alpha} = \frac{\sum_{i=1}^{m} \nu \cdot M_{A'_1} \cdot \Upsilon_{A'_i} - \sum_{i=1}^{n} \nu \cdot M_{A_i} \cdot \nu_{A_i}}{M_{A_k} \cdot \nu_{A_k}} \cdot \frac{m_{A_k}^o}{m_T^o} \tag{12}$$

La procesele galvanice este mai utilă folosirea randamentului de curent η_{curent} în locul gradului de transformare:

$$\eta_{curent} = \frac{m_{practic}}{m_{teoretic}} \qquad \text{unde:} \tag{13}$$

$$\eta_{teoretic} = \frac{1}{96500} \cdot \frac{A}{Z} \cdot I \cdot t \tag{14}$$

Bilanțul energetic pentru procesul de nichelare electrolitică în câmp ultrasonor

Bilanțul energetic prezintă o importanță ridicată în galvanotehnică, ca de altfel în fiecare domeniu al tehnicii, el reflectând consumurile energetice specifice și prin aceasta și posibilitățile de acționare pentru a exploata energia într-o măsură cât mai mare în scop util.

La stabilirea consumului energetic specific pe unitatea de masă de depozit catodic de nichel se pleacă de la expresia energiei electrice într-un circuit electric cu consumator rezistiv,

$$W = U \,.\, I \,.\, t. \tag{15}$$

și de la bilanțul de materiale pentru un component oarecare:

$$m_{Ni} = \frac{M_{Ni} \cdot t \cdot \eta_{Ni} \cdot I}{z_{Ni} \cdot F} \tag{16}$$

Considerând că energia specifică are expresia:

$$\frac{W}{m_{Ni}} = \frac{U \cdot I \cdot t}{m_{Ni}} \tag{17}$$

relația (17) devine:

$$W_{sp} = \frac{Z_{Ni} \cdot F \cdot U_{celula}}{\eta_{Ni} \cdot M_{Ni}} \text{ J/kg} \tag{18}$$

unde:

M_{Ni} este masa atomică a componentului Ni, g;
t - timpul cât se realizează depunerea, s;
η_{Ni} - randamentul de curent al componentului Ni;
I - intensitatea curentului, A;
$U_{celulă}$ - tensiunea aplicată băii galvanice, V;
F - numărul lui Faraday, 96500 C;
z_{Ni} - valența componentului Ni

Pe baza bilanțului de materiale și a relațiilor (15), (16) și (17), se poate elabora bilanțul energetic pe componenți pentru procesul de nichelare.

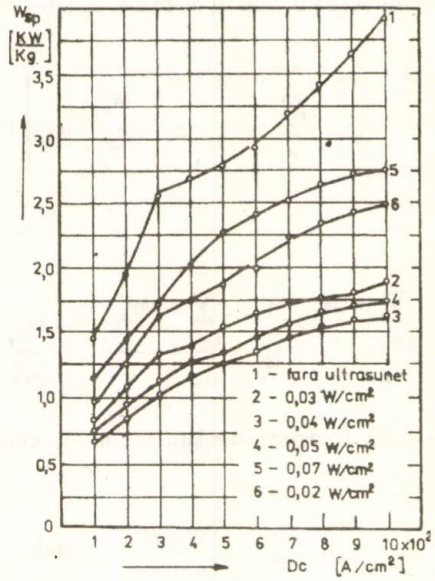


Fig. 1. Dependența consumului specific de energie, de densitatea de curent la diferite intensități ultrasonore

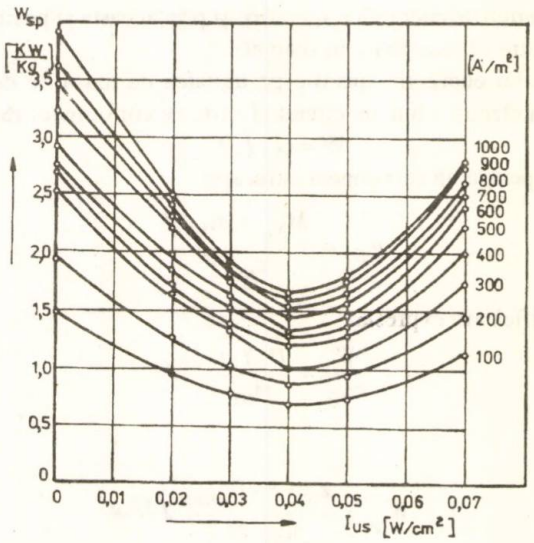


Fig. 2. Dependența energiei specifice de intensitatea ultrasonoră la diferite densități de curent

Pe baza bilanțului de materiale și a bilanțului energetic, precum și pe baza dependenței dintre densitatea de curent și randamentul de curent s-a stabilit dependența dintre densitatea de curent și consumul energetic specific pe 1 kg depozit catodic de Ni. Această dependență este redată în figura 1.

Pentru a scoate în evidență mai bine influența intensității ultrasonore asupra consumului specific de energie electrică pentru depunerea unui kg de nichel, s-a apelat la reprezentarea W_{sp} - I_{us} la diferite densități de curent (fig. 2), reprezentare care arată clar un consum specific minim de energie în jurul valorii de 0,03-0,05 W/cm^2 intensitate ultrasonoră.

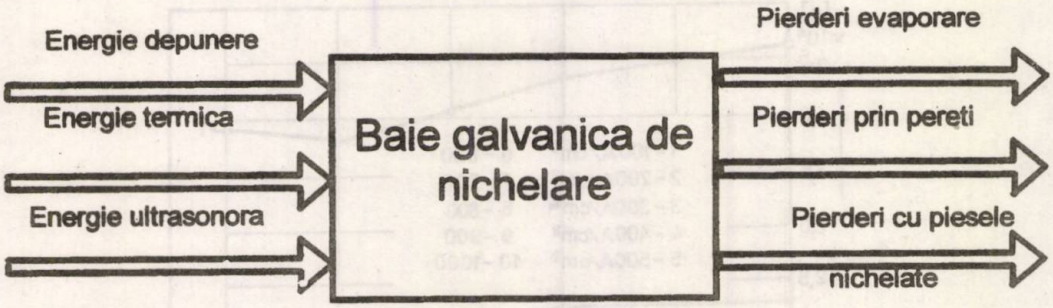


Fig. 3. Schema de bilanț de energie pentru depunerea galvanică de nichel în câmp ultrasonor

Pe baza consumului specific de energie electrică pentru depunerea unui kg de nichel, precum și pe baza energiei termice necesară încălzirii băii galvanice și a energiei ultrasonore introdusă în baia pentru activarea procesului, s-a efectuat bilanțul total de energie. S-a avut în vedere schema din figura 3.

Pentru calculul energiei specifice consumată pentru încălzirea băii galvanice s-a luat în considerare o baie galvanică cu următoarele caracteristici:

- dimensiunile băii: 1000x800x800 mm;
- volum electrolit: 500 l;
- densitate electrolit: 1,04 kg/dm^3;
- suprafața liberă electrolit: 1000x800 mm;
- greutatea pieselor de la catod: 100 kg.

S-a calculat energia necesară pentru încălzirea băii de la 15 la 50°C la un timp de încălzire de o oră. Deoarece majoritatea băilor industriale de nichelare lucrează în 2 schimburi, timpul necesar încălzirii a fost împărțit la 16, rezultând un consum de 1,03 kw/h. Pentru calculul energiei Q necesare menținerii constante a temperaturii s-a plecat de la considerentul că această energie este formată din următorii termeni:

$$Q_p = Q_{p1}+Q_{p2}+Q_{p3}+Q_{p4} \quad (19)$$

$$Q_{p1} = S_1 q_1 \quad (20)$$

$$Q_{p2} = S_2 q_2 \quad (21)$$

$$Q_{p3} = S_2 . W(t_2-t_3) \quad (22)$$

$$Q_{p4} = mC_2 .(t_2-t_4) \quad (23)$$

unde:

Q_p este cantitatea de energie totală necesară menținerii temperaturii băii de nichelare, kJ/h;

Q_{p1} - cantitatea de energie necesară pentru compensarea pierderilor prin pereții băii de nichelare, kJ/h;

Q_{p2} - cantitatea de energie necesară pentru compensarea pierderilor prin suprafața liberă a electrolitului, kJ/h;

Q_{p3} - cantitatea de energie necesară încălzirii apei utilizate pentru completarea apei evaporate, kJ/h;

Q_{p4} - cantitatea de energie necesară încălzirii pieselor supuse nichelării, kJ/h;

S_1 - suprafața liberă a pereților băii, m^2;

S_2- suprafața liberă a electrolitului, m^2;

q_1- pierderea de căldură pe oră și m^2 prin peretele băii galvanice, kJ/m^2. h;

q_2 - pierderea de căldură pe oră și m^2 din suprafața liberă a electrolitului, kJ/m^2 . h;

W - pierderea de apă prin vaporare, kg/m^2 . h;

t_2 - temperatura băii galvanice, °C;

t_3 - temperatura apei de completare, °C;

m - masa pieselor nichelate, kg;

C_2 - căldura specifică a pieselor nichelate, kJ/kg . °C;

t_4 - temperatura inițială a pieselor supuse nichelării, °C;

Consumul orar Q_p a rezultat ca fiind 1,58 kw/h.

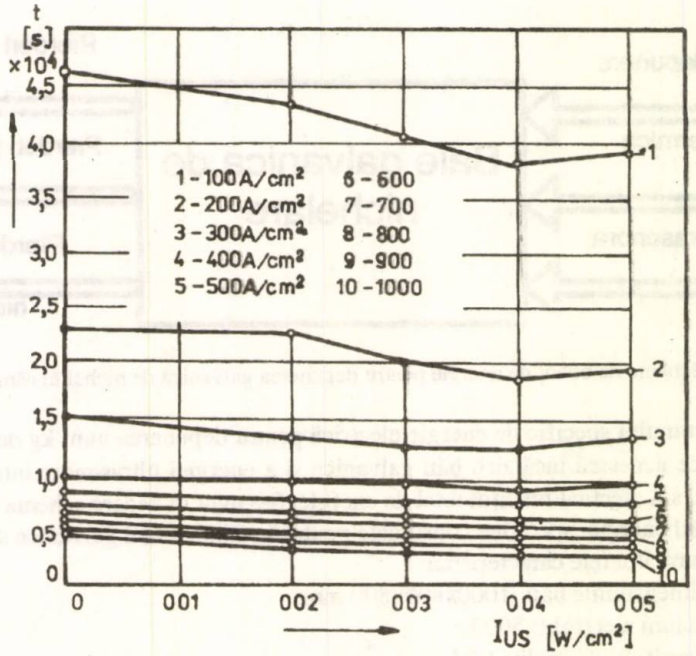


Fig. 4. Dependența dintre timpul de depunere, densitatea de curent și intensitatea ultrasonoră

Pe baza legii lui Faraday s-a recalculat timpul necesar depunerii unui kg de nichel la diferite densități de curent, plecându-se de la considerentul că în toate cazurile suprafața catodului este constantă și egală cu 1 m^2.

Pentru calcularea timpului de depunere s-a ținut cont atât de densitatea de curent, cât și de intensitatea ultrasonoră prin prisma influenței ei asupra randamentului de curent. Dependența grafică a timpului recalculat în funcție de intensitatea ultrasonoră și densitatea de curent este redată în figura 4. Acești timpi s-au luat în considerare atât pentru calculul energiei ultrasonore necesare depunerii unui kg de nichel la diferite intensități ultrasonore, cât și pentru calculul energiei totale dată sistemului.

Energia termică introdusă în baia galvanică de nichelare a constat din energia necesară pentru compensarea pierderilor (Qp) plus energia de încălzire, care revine la o oră de funcționare, înmulțită cu numărul de ore necesare depunerii unui kg de nichel la o anumită densitate de curent.

Referitor la energia ultrasonoră necesară pentru diferitele intensități ultrasonore la care s-a făcut depunerea, calculul ei s-a făcut cu formula:

$$W_{us} = \frac{I_{us} \cdot S \cdot t}{r_T} \tag{24}$$

unde:

W - este energia ultrasonoră specifică, kJ/kg;

I - intensitatea ultrasonoră, W/m^2;

S - suprafața ultrasonată, m^2;

t - timpul de ultrasonare pentru depunerea unui kg de nichel, s;

r_T - randamentul total.

Randamentul total (r_T) format din produsul dintre randamentul acustic (r_{ac}) și randamentul electric al sursei (r_{el}). $r_T = r_{ac}\, r_{el}$ (25)

Randamentul acustic al traductoarelor magnetostrictive a fost extras din curba randamentului acustic în funcție de puterea ultrasonoră debitată, stabilită de către INCREST într-un contract de cercetare științifică solicitat de către Institutul de Cercetări Electronice București, care este producătorul acestor traductoare. Conform acestei curbe randamentul ultraacustic maxim este în jur de 60% la puteri debitate mici și în jur de 40% la puteri mari.

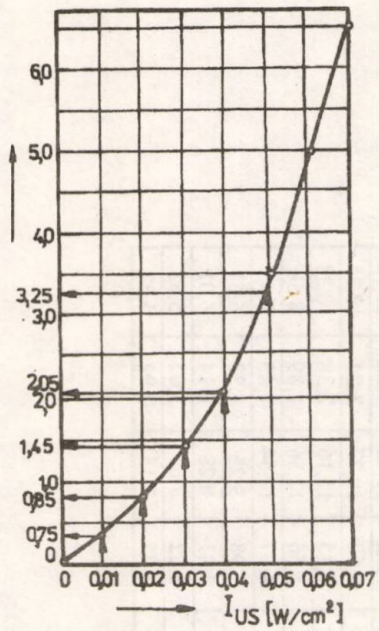


Fig. 5. Dependența dintre intensitatea ultrasonoră debitată pe unitatea de suprafață catodică și puterea absorbită din rețea de către generatorul de înaltă frecvență Ultrason 2

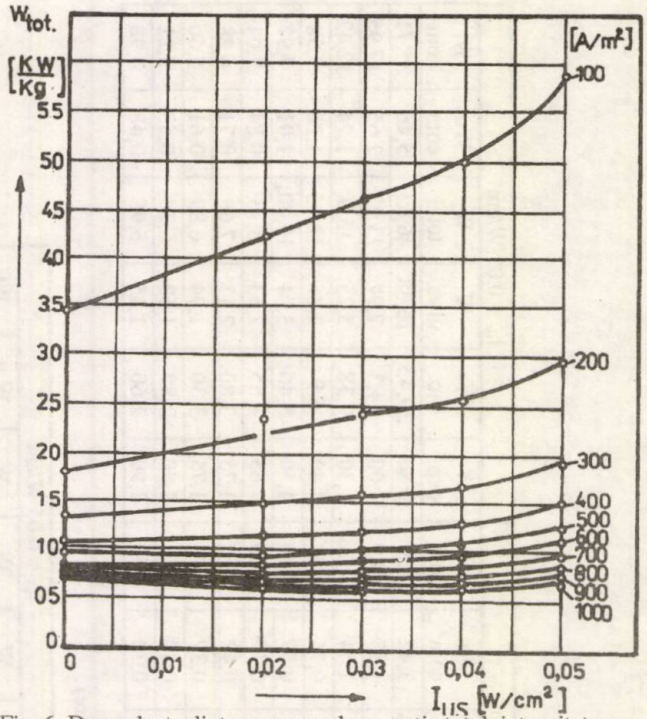


Fig. 6. Dependența dintre consumul energetic total, intensitatea ultrasonoră și densitatea de curent

Randamentul electric al sursei de înaltă frecvență folosită (Ultrason 2), s-a stabilit pe baza raportului dintre puterea debitată (P_d) și puterea absorbită din rețea (P_{abs}).

$$r_{el} = \frac{P_d}{P_{abs}} \tag{26}$$

În vederea măsurării puterii debitate sursa de înaltă frecvență "Ultrason 2", a debitat pe un reostat cu săruri, obținându-se stabilitate mare în măsurări. În urma determinărilor s-au obținut variații ale randamentului electric la intensitatea ultrasonoră de 0,01 W/cm^2 față de intensitatea ultrasonoră de 0,07 W/cm^2, ca atare s-a luat în considerare valoarea medie de r_{el} = 0,82. Cu ajutorul valorii stabilite din grafic pentru r_{ac}, a valorii stabilite pentru randamentul electric (r_{el} = 0,82), s-a trasat graficul de corelare dintre intensitatea ultrasonoră și puterea absorbită de sursa de înaltă frecvență (fig. 5).

Înmulțind puterea obținută cu timpul de depunere necesar pentru depunerea unui kg de nichel la diferite densități de curent, se obține energia ultrasonoră specifică.

Deoarece efectuarea diagramelor de bilanț de energie Sankey pentru toate situațiile concrete analizate ar fi afectat un spațiu prea mare s-a renunțat la această reprezentare, datele de bilanț fiind trecute în tabelul 1, iar reprezentarea grafică a energiei totale consumate la diferite intensități ultrasonore și diferite densități de curent este prezentată în figura 6.

S-a stabilit și consumul energetic necesar la lucrul în regim de comutare periodică a ultrasunetului de la o baie de nichel la alta. Dependența pentru regimul de comutare "1/3" este redată în figura 7.

Pentru a avea o imagine privind folosirea în scop util a energiei electrice am considerat utilă determinarea dependenței dintre randamentul energetic și densitatea de curent (fig. 8) și a dependenței dintre randamentul energetic și intensitatea ultrasonoră (fig. 6).

Pentru calculul randamentului energetic, s-a folosit relația:

$$r_{tensiune} = r_{curent} \cdot r_{tensiune} \tag{27}$$

Tabelul 1

Densit. curent	Fără ultrasunete						I_{us} = 0,02 W/cm^2						I_{us} = 0,03 W/cm^2					
	W dep.	W inc.	W ultrs.	W total	Wu com	Wt com	W dep.	W inc.	W ultrs.	W total	Wu com	Wt com	W dep.	W inc.	W ultrs.	W total	Wu com	Wt com
100	1,5	33,02	0	34,52	0	0	0,95	31,46	10,28	42,69	3,42	35,83	0,80	29,45	16,38	46,63	5,46	35,71
200	1,9	16,58	0	18,48	0	0	1,25	16,82	5,49	23,56	1,83	19,9	1,00	14,3	7,97	23,27	2,65	17,95
300	2,55	10,81	0	13,36	0	0	1,65	9,59	3,13	14,37	1,04	12,28	1,30	9,38	5,25	15,9	1,74	12,42
400	2,65	7,93	0	10,56	0	0	1,75	7,02	2,29	11,11	0,76	9,53	1,40	6,9	3,85	12,15	1,28	9,58
500	2,75	6,34	0	9,09	0	0	1,85	5,46	1,18	9,09	0,59	7,90	1,50	5,46	3,04	10,00	1,01	7,97
600	2,85	5,20	0	8,05	0	0	2,00	4,56	1,49	8,06	0,49	7,05	1,65	4,55	2,53	8,73	0,84	7,04
700	3,25	4,68	0	7,93	0	0	2,20	3,90	1,27	7,37	0,42	6,52	1,75	3,80	2,13	7,68	0,71	6,28
800	3,5	4,18	0	7,66	0	0	2,30	3,41	1,11	6,82	0,37	6,08	1,75	3,30	1,94	6,89	0,61	5,66
900	3,65	3,64	0	7,29	0	0	2,40	3,09	1,03	2,99	0,34	5,02	1,80	2,88	1,60	6,28	0,53	5,21
1000	3,90	3,38	0	7,28	0	0	2,50	2,90	0,92	2,60	0,30	5,60	1,90	2,60	1,45	5,95	0,48	4,98

Tabelul 1 (continuare)

Densit curent	I_{us} = 0,04 W/cm^2						I_{us} = 0,05 W/cm^2					
	W dep.	W inc.	W ultrs.	W total	W u com	Wt com	W dep.	W inc.	W ultrs.	W total	W u com	Wt com
100	0,65	27,43	21,62	49,72	7,20	35,28	0,76	28,15	29,7	58,95	9,90	38,80
200	0,85	13,70	10,80	25,35	3,53	18,08	0,95	12,85	14,65	29,45	4,88	19,68
300	1,00	8,78	6,92	16,70	2,30	12,08	1,15	9,00	9,62	19,77	3,21	13,35
400	1,20	6,50	5,12	12,82	1,70	9,40	1,25	6,76	7,15	15,16	2,38	10,38
500	1,25	5,12	4,03	10,40	1,34	7,71	1,35	5,35	5,66	12,36	1,89	8,58
600	1,35	4,23	3,34	8,92	1,11	6,69	1,45	4,42	4,67	10,54	1,65	7,43
700	1,45	3,60	2,87	7,92	0,95	6,00	1,55	3,74	3,98	9,25	1,32	6,61
800	1,50	3,17	2,50	7,17	0,83	5,5	1,65	3,33	3,41	8,28	1,14	6,01
900	1,60	2,80	2,21	6,61	0,73	5,13	1,75	2,86	3,02	7,63	1,01	5,62
1000	1,65	2,52	1,98	6,16	0,66	4,83	1,80	2,60	2,75	7,15	0,92	5,32

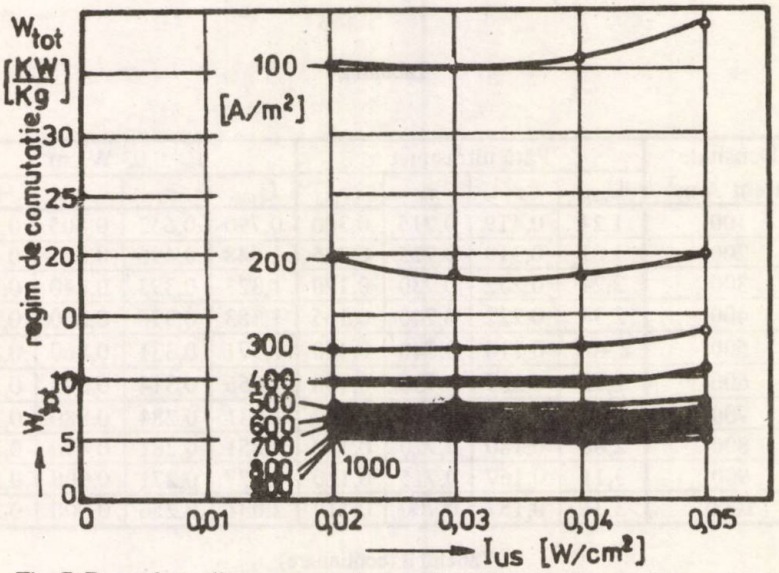


Fig. 7. Dependența dintre consumul energetic total, intensitatea ultrasonoră și densitatea de curent de lucru în regim de comutație "1/3" a ultrasunetului

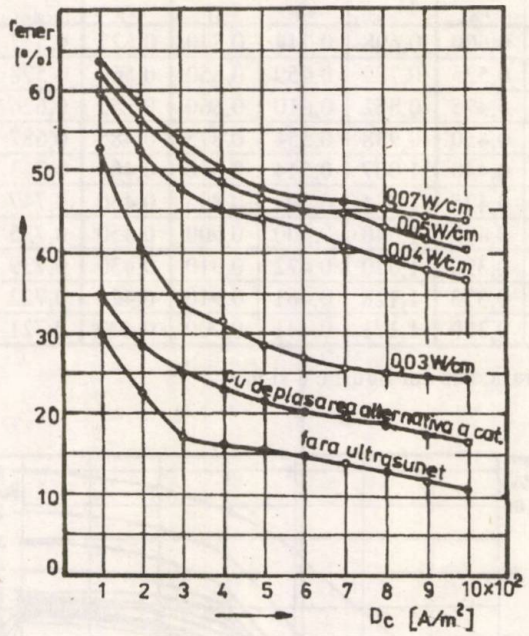


Fig. 8. Dependența dintre randamentul energetic și densitatea de curent la diferite intensități ultrasonore

$$r_{tensiune} = \frac{\varepsilon}{U_{celulă}} \qquad (28)$$

unde:

ε este tensiunea aplicată celulei galvanice în condiții teoretice în lipsa polarizării ε = *0,52* V/EH;

$U_{celulă}$ - tensiunea reală aplicată la bornele celulei galvanice de nichelare, V.

Tensiunile aplicate celulei galvanice de nichelare în diferite condiții de lucru, valorile concrete ale randamentului de curent [9] ale randamentului de tensiune și ale randamentului energetic sunt date în tabelul 2.

Tabelul 2

Densitate curent A/m^2	Fără ultrasunet				I_{us}=0,03 W/cm^2			
	U_{alim}	r_T	r_I	r_E	U_{alim}	r_T	r_I	r_E
100	1,24	0,419	0,715	0,300	0,790	0,652	0,805	0,525
200	1,67	0,310	0,725	0,225	1,048	0,496	0,825	0,410
300	2,24	0,232	0,730	0,170	1,323	0,393	0,840	0,330
400	2,34	0,222	0,740	0,165	1,383	0,376	0,850	0,320
500	2,407	0,216	0,740	0,160	1,571	0,331	0,860	0,285
600	2,53	0,205	0,730	0,150	1,656	0,314	0,875	0,275
700	2,57	0,202	0,725	0,147	1,831	0,284	0,880	0,250
800	2,88	0,180	0,720	0,130	1,851	0,281	0,890	0,250
900	3,11	0,167	0,715	0,120	1,877	0,271	0,900	0,250
1000	3,31	0,157	0,700	0,110	2,031	0,256	0,900	0,230

Tabelul 2 (continuare)

I_{us}=0,03 W/cm^2				I_{us}=0,03 W/cm^2				I_{us}=0,03 W/cm^2			
U_{alim}	r_T	r_I	r_E	U_{alim}	r_T	r_I	r_E	U_{alim}	r_T	r_I	r_E
0,750	0,93	0,865	0,600	0,698	0,744	0,840	0,625	0,537	0,968	0,630	0,640
0,872	0,96	0,880	0,525	0,789	0,659	0,850	0,560	0,578	0,888	0,645	0,580
0,889	0,530	0,895	0,475	0,852	0,610	0,860	0,252	0,626	0,830	0,650	0,540
1,046	0,497	0,905	0,450	0,938	0,554	0,875	0,485	0,687	0,751	0,660	0,500
1,076	0,483	0,910	0,440	1,007	0,514	0,890	0,460	0,723	0,719	0,660	0,475
1,125	0,462	0,920	0,425	1,034	0,503	0,895	0,450	0,747	0,697	0,660	0,480
1,203	0,432	0,925	0,400	1,040	0,500	0,900	0,450	0,735	0,701	0,650	0,460
1,241	0,419	0,930	0,390	1,070	0,472	0,910	0,430	0,739	0,703	0,640	0,450
1,296	0,401	0,935	0,375	1,128	0,461	0,910	0,420	0,722	0,720	0,625	0,450
1,313	0,396	0,935	0,370	1,171	0,441	0,900	0,400	0,721	0,721	0,610	0,440

Aceste date au stat la baza graficelor din figurile 8 și 9.

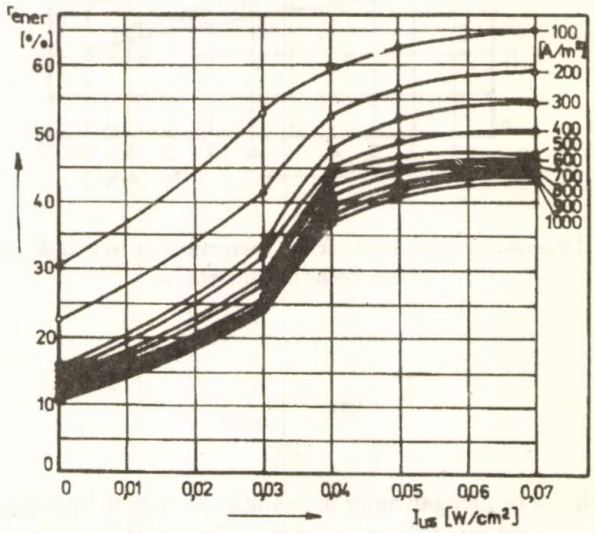


Fig. 9. Dependența dintre randamentul energetic și intensitatea ultrasonoră la diferite densități de curent

Concluzii

Având în vedere aspectele legate de consumul total de energie, precum și de influența acestui consum prin ultrasonarea băii de nichelare, se pot trage următoarele concluzii:

- prezența ultrasunetului scade consumul de energie electrică pentru depunerea nichelului, scăderea fiind mai accentuată la densități mari de curenți și mai mică la densități scăzute de curent;

- dependența consumului energetic de intensitatea ultrasonoră prezintă un maxim, având valoarea optimă a intensității ultrasonore în jurul valorii de 0,04 W/cm^2. Faptul că la intensități mari ale ultrasunetului consumul energetic crește, se datorează scăderii randamentului de curent la creșterea intensității convecției;

- comparativ cu energia electrică consumată pentru depunerea nichelului, energia consumată pentru încălzirea băii de nichelare este ridicată, ca atare apare și mai pregnant necesitatea lucrului la densități mari de curent cu sporuri mari de productivitate și cu o exploatare intensivă a băii galvanice;

- consumul energetic al generatorului de ultrasunete la intensități ultrasonore de 0,03-0,04 W/cm^2 este situat între valorile de 1,5-2,5 kW/h, valoare relativ mică, dacă se ține cont că prezența ultrasunetelor duce la scăderea consumului total de energie datorită scăderii puternice a polarizării, avantajul folosirii ultrasunetelor este net;

- regimul de comutație duce la economii importante de energie la consumul propriu al generatorului de înaltă frecvență;

- randamentul energetic scade cu creșterea densității de curent și crește cu creșterea puterii ultrasonore. Acest fapt se explică prin ponderea mai mare a termenului care dă randamentul de curent, reducerea polarizării fiind mult mai puternică la creșterea intensității ultrasonore decât scăderea randamentului de curent. Trebuie ținut cont însă și de parametrii calitativi care scad la depășirea unei anumite intensități ultrasonore.

Bibliografie

1. GUTT, S. și GUTT, G. Rev. Chim. (București), nr. 11, 1993, p. 972
2. GUTT, S. și GUTT, G., , Rev. Chim. (București), nr. 8, 1993, p. 729
3. GUTT, G. și GUTT, S., Influența câmpului ultrasonor asupra tensiunilor interne în depozitul galvanic de nichel. Studii și comunicări științifice, Bacău, 1988, p. 289
4. GUTT, G. și GUTT, S., Aspecte privind bilanțul energetic la nichelarea electrochimică, Simpozion Tehnomus, Suceava, II, 1988, p. 339
5. GUTT, S., Teză de doctorat, Iași, 1988
6. GUTT, G. și GUTT, S., Ductilitatea depunerilor galvanice de nichel obținute în câmp ultrasonor, Construcția de Mașini, nr. 3, București, 1988, p. 136
7. CALISTRU, C. și LEONTE, C., Tehnologia substanțelor anorganice, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1972
8. SCHLEIF, M., Chemische Tecnik, **34**, nr. 5, 1982, p. 250
9. DRĂGAN, O. și IANCU, C., Ultrasunete de mari energii, Ed. Academiei, București, 1983

Intrat în redacție: 18 III 1997

ROMULUS DIMA
ANNE-MARIE BEŞLIU

Separarea prin ultrafiltrare a acizilor humici

C.Z.: 547. 992. 2

This work presents the results of the experimental tests for humic acids by ultrafiltration (for 10 mg/l and 30 mg/l). Specific features of membrane, as well as the separation performances for different flow rates, pressures and working times are mentioned.

Importante cantităţi de ape subterane, existente în diferite regiuni ale globului, sunt inutilizabile datorită culorii conferite de unii compuşi rezultaţi în urma chimismului din sol, dintre care cei mai întâlniţi sunt acizii humici şi fulvici [1]. Procesul de humificare duce la un amestec variat de substanţe care face dificilă separarea acestora. Odată însă cu creşterea cerinţelor de apă potabilă a devenit necesară (în anumite zone) şi utilizarea acestei resurse, ceea ce a impus aplicarea unor procese de tratare adecvate în vederea îndepărtării substanţelor humice. Metodele clasice de separare sunt coagularea şi adsorbţia pe cărbune activ, dar separarea nu este completă. Tratamentul cu clor (pentru dezinfecţie), aplicat în mod obişnuit pentru obţinerea apei potabile, duce, datorită prezenţei acizilor humici şi fulvici, la o mare varietate de compuşi nedoriţi: trihalometani, halocetone, haloacetonitrili şi alţi compuşi organici cloruraţi [2,3]. Întrucât majoritatea acestora s-a dovedit a avea proprietăţi carcinogenetice, unele ţări au impus valori maxime admisibile ale concentraţiilor trihalometanilor în apă (de exemplu Agenţia Naţională pentru Protecţia Mediului a SUA limitează concentraţiile acestor compuşi la valori de ordinul a 100 µg/l). Tratarea cu ozon a apei duce, de asemenea, la produşi secundari dăunători sănătăţii, astfel încât separarea cât mai înaintată a substanţelor humice se impune ca etapă prealabilă operaţiei de dezinfecţie a apelor potabile.

Tehnologiile de separare bazate pe utilizarea membranelor (nanofiltrarea, osmoza inversă, ultrafiltrarea) pot reprezenta un potenţial înlocuitor al metodelor clasice, menţionate anterior, de îndepărtare a acizilor humici, în lucrarea de faţă prezentându-se rezultatele proprii obţinute prin aplicarea ultrafiltrării.

Aspecte ale separărilor prin ultrafiltrare

Cea mai simplă modalitate de abordare a procesului de ultrafiltrare constă în a considera că separarea rezultă ca efect al unui mecanism de cernere, în urma căruia solventul şi (parţial) solutul sunt transportaţi prin porii membranei care reţin numai moleculele de solut cu dimensiuni mai mari. În conformitate cu această reprezentare, fluxul de solvent prin membrană este dat de relaţia [4]:

$$J_w = \frac{\Delta p}{32 \cdot \eta \cdot \frac{\delta_m}{\varepsilon \cdot d^2}} = \frac{\Delta p}{32 \cdot \eta \cdot R_m} = A \bullet \Delta p \qquad (1)$$

Prof. dr. ing. ROMULUS DIMA, Universitatea Politehnica Bucureşti, Facultatea de Chimie Industrială;
ing. ANNE-MARIE BEŞLIU, Kitchener, Ontario, Canada

ceea ce evidențiază o dependență liniară a fluxului de diferența de presiune. Relația (1) este dedusă în ipoteza că singura rezistență opusă curgerii permeatului este dată exclusiv de către membrană.

În condiții de exploatare însă, o serie de fenomenel, care se produc concomitent cu permeația solventului (polarizarea concentrației, adsorbția solutului pe membrană, colmatarea membranei), alterează proprietățile de separare a barierei selective, în sensul diminuării productivității utilajelor, comparativ cu performanțele conferite de structura și morfologia acesteia. Se cunoaște astfel [5] că fluxul de permeat rămâne constant după ce este atinsă o valoare critică a presiunii, fiind denumit din acest motiv "flux limită". Totodată, ca rezultat al unor interacțiuni complexe solut-membrană și al adsorbției solutului, fluxul de permeat, la presiune constantă, înregistrează o scădere continuă în timp, considerată a se datora colmatării membranei [6].

Dacă, în ceea ce privește cauza acestor comportări, se recunoaște unanim că este fenomenul de polarizare a concentrației, pentru explicarea și tratarea lor cantitativă se utilizează, de regulă, câteva modele distincte. Astfel, fluxul limită de permeat este explicat pe baza modelului formării unui strat de gel [7-9], modelul presiunii osmotice [10,11] și modelul rezistențelor în serie [12].

*Modelul stratului de ge*l consideră că solutul atinge la suprafața membranei, ca rezultat al rejecției, o valoare mare a concentrației la care, pentru anumiți soluți macromoleculari, se produce gelifierea acestora. Concentrația de gel (C_g) depinde de dimensiunea, forma, structura chimică și gradul de solvatare, fiind independentă de concentrația solutului în amestecul supus separării.

Fluxul limită de permeat în conformitate cu acest model este dat de relația (2):

$$J_w = k \cdot ln\frac{C_g - C_P}{C_\infty - C_P} \tag{2}$$

care pentru rejecții mari ($C_P = 0$) se simplifică la:

$$J_w = k \cdot ln\frac{C_g}{C_\infty} \tag{3}$$

La separările prin ultrafiltrare sunt reținuți compușii cu masă moleculară mare (macromolecule), în timp ce soluții cu masă moleculară mică permează. Deoarece principala contribuție la presiunea osmotică a unei soluții este dată de soluții cu masă moleculară mică, presiunea osmotică a macromoleculelor este, de regulă, neglijată. Totuși, pentru fluxuri de permeație mari, valori mari ale rejecției și valori mici ale coeficientului parțial de transfer de masă, concentrația soluților macromoleculari la suprafața membranei poate fi suficient de mare, astfel încât presiunea osmotică a acestora devine importantă. Ca urmare *modelul presiunii osmotice* consideră că forța motoare a procesului de ultrafiltrare se reduce datorită creșterii presiunii osmotice la suprafața membranei astfel încât:

$$J_w = -L_P \cdot (\Delta_p - \sigma.\Delta\pi) \tag{4}$$

Pentru rejecții mari $\sigma \equiv 1$ astfel încât diferența de presiune osmotică este:

$$\Delta\pi = \pi(C_m) - \pi(C_P) \equiv \pi(C_m) \tag{5}$$

în care:

$$C_m = C_\infty \cdot exp\left(\frac{J_w}{k}\right) \tag{6}$$

Pentru soluții de macromolecule presiunea osmotică depinde de concentrația solutului prin relații de forma:

$$\pi(C) = A_1 \cdot C + A_2 \cdot C^2 + A_3 \cdot C^3 \tag{7}$$

astfel încât relația (4) devine:

$$J_w = \text{LP} \cdot [\Delta_p - (A_1 \cdot C + A_2 \cdot C^2 + A_3 \cdot C^3)] \tag{8}$$

Cunoscând valorile *k*, L_p și A_i fluxul de permeat poate fi calculat cu relațiile (5) și (8).

Conform *modelului rezistențelor în serie*, fluxul volumetric de permeat se exprimă prin relația:

$$J_w = \frac{\Delta_p}{\eta \cdot (R_m + R_p)} \tag{9}$$

în care:

R_m este rezistența membranei;

R_p - rezistența stratului de precipitat depus pe membrană;

η - viscozitatea lichidului.

Grosimea stratului de precipitat depinde de tipul de solut, de condițiile și de durata operării. Creșterea grosimii stratului de precipitat (de ordinul a câtorva micrometri) determină descreșterea continuă a fluxului de permeat după relația:

$$J_w = \left(\frac{\Delta_p \cdot C_m}{\eta \cdot C \cdot R \cdot r_p} \right)^{0,5} \cdot \tau^{-0,5} \qquad (10)$$

în care:

C_m este concentrația solutului la suprafața membranei;

C - concentrația solutului în amestec;

R - rejecția membranei;

r_p - rezistența specifică a stratului de precipitat depus.

Stabilirea unui profil de concentrație staționar al solutului rejectat în vecinătatea membranei, ca efect al polarizării concentrației, se realizează într-un interval de timp relativ scurt de la începerea procesului de permeație. Prin contrast, colmatarea membranei, înțeleasă ca proces de depunere a solutului pe suprafața membranei sau/și în porii acesteia, este un proces ireversibil, producerea sa fiind însoțită de reducerea treptată a debitului de permeat.

Variația fluxului de permeat în timp, în cazul atingerii unei valori staționare poate fi descrisă prin relații de forma:

$$J_w(\tau) = (J_{w,i} - J_{w,a}) \cdot \tau^{-m} + J_{w,a} \qquad (11)$$

Valoarea exponentului m variază în funcție de tipul solutului, caracteristicile membranei, interacțiunile solut-membrană etc.

Condițiile de curgere a amestecului supus separării influențează caracteristicile operației, existând metode diferite de intensificare a acestora: operarea în regim turbulent a utilajelor, realizarea unor curgeri instabile determinate de vorticități Taylor, utilizarea promotorilor de turbulență [13].

Cunoașterea comportării membranelor atât din punctul de vedere al posibilității de reținere a acizilor humici, cât și în ceea ce privește variația fluxului de permeat în timp au constituit principalele obiective urmărite în prezenta lucrare.

Partea experimentală

Determinările experimentale au fost efectuate cu soluții apoase de acizi humici obținuți din lignit prin metoda extracției alcaline. Concentrațiile soluțiilor preparate au fost de 10 mg/l, 30 mg/l și 365 mg/l. Determinarea conținutului de acizi humici al probelor de apă s-a făcut prin metoda absorbției în ultraviolet (λ = 254 nm).

Membrana testată a fost o membrană din diacetat de celuloză, caracterizarea acesteia făcându-se prin metoda intruziunii cu mercur pentru determinarea permeabilității, utilizând ca lichid apa de canal (cu care au fost preparate și soluțiile de acizi humici).

Instalația experimentală, prezentată în figura 1, a fost alcătuită dintr-un modul plan, având două celule de ultrafiltrare centrale, plasate între două zone de stabilizare a curgerii. Determinările au fost efectuate la temperatură aproximativ constantă (variație maximă de 3 - 4 °C), la presiuni în domeniul 0 - 3 at (la intrarea în modulul de ultrafiltrare) și debite maxime de 375 l/h.

Rezultate și discuții

Caracterizarea membranei

Rezultatele obținute prin metoda intruziunii cu mercur [14], prezentate în tabelul 1, evidențiază o distribuție aparținând claselor de mezopori și micropori, caracteristice membranelor (poroase) de ultrafiltrare.

Testele de permeabilitate (fig. 2) efectuate pe modulul experimental pun în evidență diferențe semnificative între valorile fluxului de permeat obținute pentru cele două celule de ultrafiltrare.

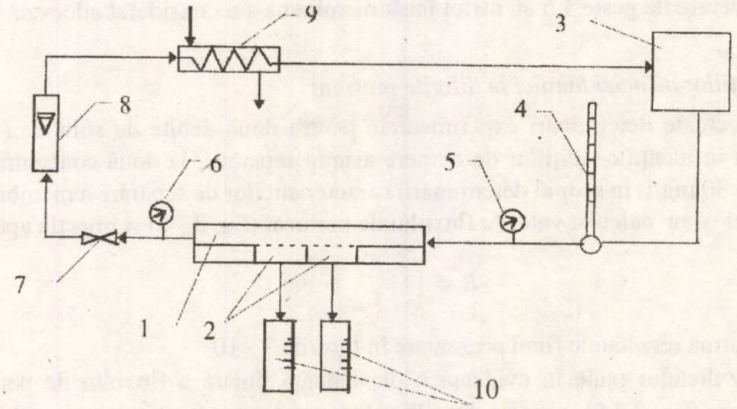


Fig. 1. Instalația experimentală: *1* - alimentare soluție; *2* - celule de UF; *3* - rezervor soluție; *4* - termometru; *5, 6* - manometre; *7* - robinet; *8* - rotametru; *9* - schimbător de căldură; *10* - cilindri

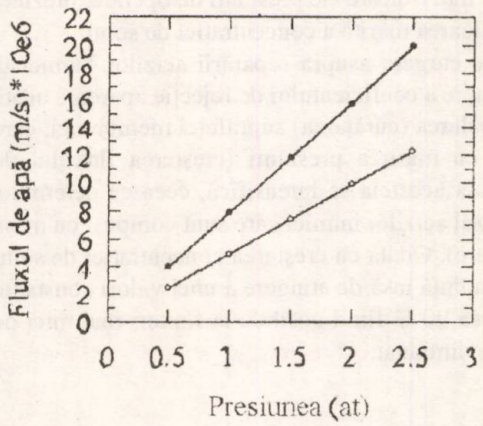


Fig. 2. Permeabilitatea inițială a membranei
—o—celula 1; —o— celula 2

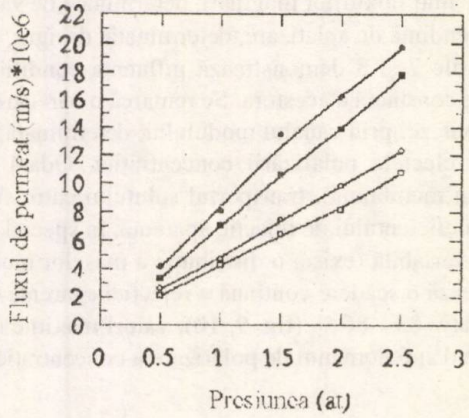


Fig. 3. Dependența fluxului de permeat de presiune (concentrația în acizi humici C = 10 mg/l)
—o— celula 1; —●— celula 2 - debitul de soluție G_v = 100 l/h
—□— celula 1; —■— celula 2 - debitul de soluție G_v = 200 l/h

Tabelul 1

CARACTERISTICILE MEMBRANEI DE DIACETAT DE CELULOZĂ

Raza porilor A	Volumul, %		Aria specifică, m^2/g	
	cumulat	relativ	cumulat	relativ
4166	29,95	29,95	0,21	0,21
3125	60,00	30,05	0,49	0,28
2343	80,00	20,00	0,74	0,25
1875	100,00	20,00	1,05	0,31
sub 433	-	-	-	-

Aceasta demonstrează că porozitatea membranelor este, totuși, neuniformă, astfel încât distribuția de pori prezentată în tabelul 1 este oarecum orientativă. În ceea ce privește ordinul de mărime al fluxului volumetric de permeat (10-5 m/s) acesta este în concordanță cu datele de literatură începând de la valori ale presiunii de operare de peste 1,5 at, astfel încât membrana s-a considerat adecvată pentru separări prin ultrafiltrare.

Ultrafiltrarea soluțiilor de acizi humici la diferite presiuni

Au fost efectuate determinări experimentale pentru două debite de soluție (100 l/h și 200 l/h), pentru a evidenția influența condițiilor de curgere asupra separării, la două concentrații diferite de acizi humici (10 mg/l și 30 mg/l) în scopul determinării caracteristicilor de separare a membranei. Pentru fiecare set de determinări s-au calculat valorile fluxului de permeat (fig. 3 - 6) și rejecția aparentă:

$$R = \left(1 - \frac{C_P}{C_\infty}\right) \cdot 100$$

pentru acesta din urmă rezultatele fiind prezentate în figurile 7 - 10.

Analiza rezultatelor pune în evidență o dependență liniară a fluxului de permeat în funcție de presiunea de operare (fig. 3,4,6), ceea ce duce la valori practic constante ale permeabilității membranelor din cele două celule ale modulului, cu diferențieri datorită structurii diferite așa cum s-a menționat anterior. Ca urmare în limitele de operare precizate nu se constată o tendință de plafonare a fluxului de permeat (flux limită), cel puțin pentru concentrații mici ale acizilor humici și condițiile de curgere testate. Excepție face variația fluxului de permeat pentru celula 2 la valori mai mici ale debitului de soluție (fig. 5), care în domeniul fluxurilor mai mari, determinate de valorile mai ridicate ale presiunii de operare, prezintă o oarecare tendință de aplatizare, determinată, desigur, de valoarea mărită a concentrației de solut.

Figurile 7 și 8 demonstrează influența condițiilor de curgere asupra separării acizilor humici la concentrație constantă a acestora. Se remarcă o oarecare creștere a coeficientului de rejecție aparentă odată cu mărirea vitezei prin canalul modulului, determinată de spălarea (curățarea) suprafeței membranei, care diminuează efectele polarizării concentrației. Odată însă cu mărirea presiunii (creșterea fluxului de permeat prin membrană), transportul solutului către suprafața acesteia se intensifică, ceea ce determină reducerea coeficientului de rejecție aparentă, în special în cazul acizilor humici care sunt compuși cu masă moleculară variabilă (există o distribuție a maselor moleculare). Odată cu creșterea concentrației de solut se înregistrează o scădere continuă a rejecției aparente cu tendință însă de atingere a unei valori constante de aproximativ 83 - 86 % (fig. 9, 10), valori maxime de circa 90 % fiind posibile la fluxuri mai mici de permeat, când și fenomenul de polarizare a concentrației este diminuat.

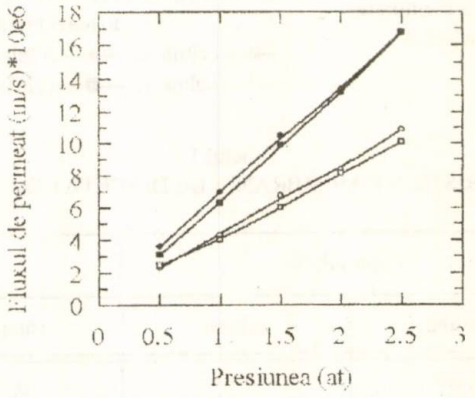


Fig. 4. Dependența fluxului de permeat de presiune
(concentrația în acizi humici C = 30 mg/l)
—o— celula 1; —.— celula 2 - debitul de soluție G_v = 100 l/h;
—□— celula 1; —□— celula 2 - debitul de soluție G_v = 200 l/h

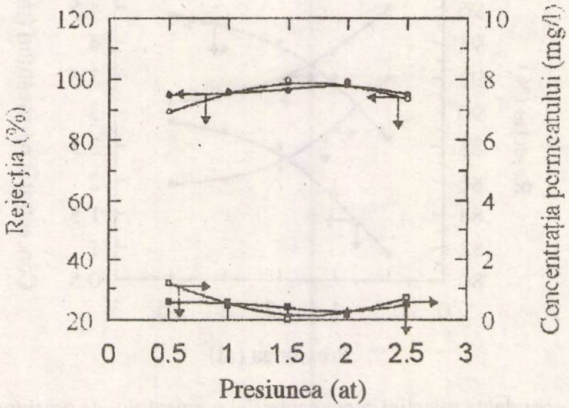


Fig. 5. Dependența rejecției și concentrației permeatului de presiune (debitul de soluție G_v=100 l/h, concentrația în acizi humici C = 10 mg/l)
—o— celula 1; —●— celula 2 —□— celula 1; —■— celula 2

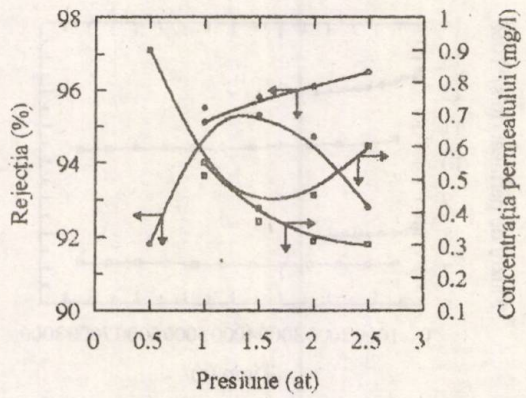


Fig. 6. Dependența rejecției și concentrației permeatului de presiune (debitul de soluție G_v=200 l/h, concentrația în acizi humici C = 10 mg/l)
—o— celula 1; —●— celula 2 —□— celula 1; —■— celula 2

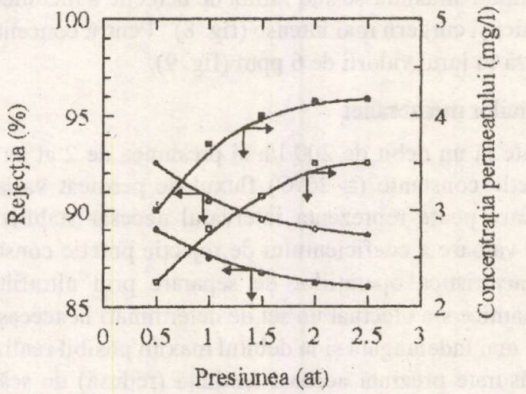


Fig.7. Dependența rejecției și concentrației permeatului de presiune (debitul de soluție G_v=100 l/h, concentrația în acizi humici C = 30 mg/l)
—o— celula 1; —●— celula 2 —□— celula 1; —■— celula 2

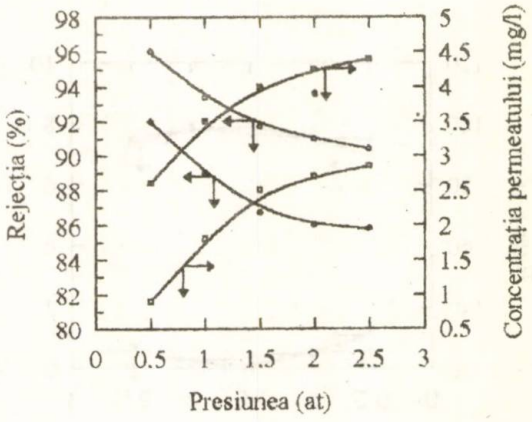


Fig.8. Dependența rejecției și concentrației permeatului de presiune (debitul de soluție G_v=200 l/h, concentrația în acizi humici C = 30 mg/l)
—o— celula 1; —●— celula 2 —□— celula 1; —■— celula 2

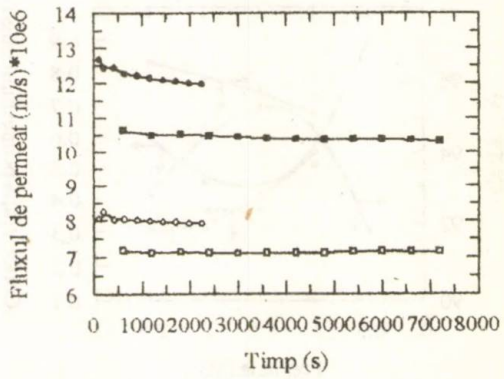


Fig. 9. Dependența fluxului de permeat de timp (diferența de presiune Δ_p=2 at, concentrația inițialăa acizilor humici C = 30 mg/l)
—o— celula 1; —●— celula 2 -debitul de amestec G_v=200 l/h
—□— celula 1; —■— celula 2-debitul de amestec G_v=375 l/h

În ceea ce privește valorile concentrației acizilor humici în permeat se remarcă diferențieri importante, concentrația solutului situându-se sub limita de detecție a metodei de analiză utilizate în cazul concentrațiilor inițiale mai mici și curgerii mai intense (fig. 8). Pentru concentrații mai mari concentrația maximă în permeat se situează în jurul valorii de 6 ppm (fig. 9).

Variația în timp a caracteristicilor membranei

Determinările efectuate la un debit de 200 l/h și presiunea de 2 at au pus în evidență faptul că în condiții de temperatură practic constante (≅ 26°C) fluxul de permeat variază foarte puțin în timp, cu excepția perioadei inițiale care poate reprezenta intervalul necesar stabilizării unui profil constant de concentrație, obținându-se o valoare a coeficientului de rejecție practic constantă (de peste 90 %) pentru ambele celule. Întrucât caracteristica operațiilor de separare prin ultrafiltrare este colmatarea sau/și formarea unei membrane dinamice s-a efectuat un set de determinări la aceeași diferență de presiune (Δ_p = 2 at), dar pe o durată de timp mai îndelungată și la debitul maxim posibil realizat de pompa utilizată (375 l/h). Fluxurile de permeat măsurate prezintă aceeași tendință (redusă) de scădere în timp, ca și în cazul determinărilor anterioare, ceea ce demonstrează tendința redusă de colmatare a acestor membrane. Procentul de reducere a fluxului este de circa 3 % după două ore de funcționare, mult mai mic decât valoarea de 45 % determinată de [15] în experimentările pe membrane tip hollow-fiber.

Concluzii

În cadrul lucrării a fost studiată posibilitatea separării prin ultrafiltrare a acizilor humici din apă. S-a utilizat un modul plan, de concepție și realizare proprie, alcătuit din două zone (celule) active având aria totală a membranelor de 240 cm^2.

Membrana (diacetat de celuloză) a fost testată prin metodele intruziunii mercurului și a determinării permeabilității, dovedindu-se aptă pentru astfel de separări. Determinările au fost efectuate cu două soluții de acizi humici (10 mg/l și 30 mg/l), la presiunea maximă de 2,5 at și debitul (maxim) de 375 l/h. Fluxurile de permeat măsurate se încadrează în limitele specifice separărilor prin ultrafiltrare (10 μm/s), iar coeficientul de rejecție are valori de 80 - 100 %, în funcție de condițiile de curgere și concentrația acizilor humici. Pentru durate de operare de până la 8000 s membranele prezintă o tendință redusă de colmatare, demonstrată de scăderea lentă a fluxului de permeat în timp, ceea ce le face utilizabile pentru separarea acizilor humici cel puțin în domeniul de concentrații testat.

Notații

J_w - fluxul volumetric de permeat ($m^3.m^{-2}.s^{-1}$);
Δp - diferența de presiune, Pa;
η - viscozitatea solventului, Pa.s;
δ_m - grosimea membranei, m;
ε - porozitatea superficială a membranei;
d - diametrul porilor;
A - constanta membranei, $m.s^{-1}.Pa^{-1}$;
R_m - rezistența membranei, m^{-1}
k - coeficientul parțial de transfer de masă, $m.s^{-1}$;
C_g - concentrația de gel, %;
C - concentrația solutului în amestec, %;
C_m - concentrația solutului la suprafața membranei, %;
L_p - permeabilitatea membranei pentru solventul pur, $m^3.m^{-2}.s^{-1}.Pa^{-1}$;
π - presiunea osmotică, Pa;
A_i - coeficienții presiunii osmotice;
σ- coeficientul de reflexie a solutului;
τ - timpul, s

Bibliografie

1. ROOK, J. J., Envir. Sci. Technol., **11**, nr. 5, 1977, p. 478
2. STEVENS, A. A., MOORE, L. A. și MILTNER, R. J., Jour. AWWA, **81**,nr. 8, 1989, p. 54
3. SINGER, P. C. și CHANG, S. D., Jour. AWWA, 81,nr. 8, 1989, p. 61
4. MULDER, M., Basic Principles of Membrane Technology, Kluwert Academic Publishers, Dordrecht, 1991
5. PORTER, M. C., Ind. Eng. Chem. - Prod. Res. Dev., **11**, 1972, p. 234
6. CROSS, S. N., Effective Industrial Membrane - Processes - Benefits and Opportunities, , Elsevier Science Publishers Ltd., Anglia, 1991, p. 61
7. BAKER, R. W. și STRATHAM, H., Jour. Appl. Polym. Sci., **14**, 1970, p. 1197
8. NAKAO, S., NOMURA, T, și KIMURA, S., A.I.Ch.E.J., **25**, 1979, p. 615
9. SHEN, J. S.și PROBSTEIN, R. F., Ind. Eng. Chem. - Fundam.,**16**, 1977, p. 459
10. GOLDSMITH, R. L., Ind. Eng. Chem. - Fundam., **10**, 1971, p. 113
11. KOZINSKI, A. A. și LIGHTFOOT, E. N., A. I. Ch. E. J., 17, 1971, p. 81
12. CHIANG, B. H. și CHERYAN, M., Jour. Food Sci., **51**, 1986, p. 340
13. HOWELL, J. A. și FINNIGAN, S. M., Effective Industrial Membrane Processes - Benefits and Opportunities,, Elsevier Science Publishers Ltd., Anglia, 1991, p. 49
14. ALBU, B. G., RAȚĂ, D., NECHIFOR, G. și POPESCU, G., Rev. Chim. (București), **47**, 1996, p. 36
15. LAHOUSSINE - TURCAUD, V., WIESNER, M. R. și BOTTERO, J. Y., Jour. Memb. Sci., **52**, 1990, p. 173

Intrat în redacție: 29 I 1996

GHEORGHIŢA JINESCU
EUGEN HRISTESCU

Valorificarea potenţialului termoenergetic al unor deşeuri industriale prin ardere în strat fluidizat circulant

C.Z.: 62. 004. 8

A series of industrial wastes can be turned to good account by burning in special installations, ensuring it a corresponding stay duration, an intimate contact between the waste and the combustion air, as well as the retention possibility for the noxes resulting from burning.

The paper presents the laboratory trials on the burning of high sulphur content petroleum coke in a fluidized bed, in autothermal regime, as well at the main working parameters. The laboratory installation where the first petroleum coke burning trials were made, as well as the temperature diagrams, traced function of the time during coke burning, are also presented.

The paper also specifies the physico-chemical characteristics for other types of wastes, that can be turned to higher value by burning.

Din procesele industriale rezultă unele substanţe care nu pot fi reciclate în procesul tehnologic şi se acumulează în cantităţi tot mai mari sub formă de deşeuri.

Astfel, din industria petrochimică, din prelucrarea ţiţeiului cu conţinut ridicat de sulf rezultă un cocs de petrol care nu poate fi folosit la fabricarea electrozilor metalurgici; de la rafinarea uleiurilor albe rezultă un gudron acid cu un conţinut foarte mare de acid sulfuric greu de neutralizat şi care, depozitat în bataluri, crează probleme ecologice deosebite.

Nămolurile rezultate din rezervoarele petroliere ca şi cele de la epurarea apelor uzate din rafinării crează, de asemenea, probleme ecologice majore datorită conţinutului de materiale organice.

Deşeurile de cauciuc rezultate fie din procesele de sinteză, fie din cele de prelucrare nu pot fi reciclate în totalitate, mai ales când este vorba de anvelopele auto uzate, adunându-se în depozite care ocupă suprafeţe însemnate.

Deşeurile tehnologice de la fabricarea electrozilor metalurgici sunt greu reciclabile, cu posibilităţi reduse de utilizare în alte procese tehnologice acumulându-se, de asemenea, în cantităţi mari la întreprinderile producătoare.

Prezentarea tipurilor de deşeuri a căror valorificare prin ardere este avantajoasă

Dintre deşeurile industriale studiate sunt prezentate cinci categorii, cu potenţial energetic mare, care se pot valorifica prin ardere în condiţii speciale astfel încât gazele nocive rezultate să poată fi neutralizate înainte de a fi evacuate în atmosferă, fie direct în procesul de ardere, fie pe traseul spre coş, folosind instalaţii corespunzătoare de epurare.

Cocsul de petrol cu conţinut ridicat de sulf

Cocsul se obţine prin prelucrarea secundară a fracţiunilor petroliere grele care, sub influenţa temperaturii, suferă procese de cracare, disproporţionare şi dehidrogenare, cu formare de produse uşoare (benzen, motorină, gaze) şi cocs. Impurităţile mecanice şi sulful se acumulează în cocs determinând

Prof. dr. ing. GHEORGHIŢA JINESCU, Universitatea Politehnica Bucureşti, Facultatea de Chimie Industrială; ing. EUGEN HRISTESCU, S.C. ICPET - Cercetare S.A.

calitățile acestuia și implicit domeniile de utilizare.

Cocsul de bună calitate se obține din produse petroliere cu masă moleculară mare și conținut ridicat de hidrocarburi aromatice; el prezintă porozitate mică, coeficient de dilatare termică redus, rezistență mecanică mare și conductibilitate electrică ridicată.

Conținutul de materii volatile din cocs variază între 10-21% și depinde de temperatura de lucru și timpul de staționare.

Cocsul cu sulf, spongios, cu rezistență mecanică mică, nu-și găsește o utilizare industrială. Acesta nu poate fi valorificat decât prin ardere, având o putere calorifică mare, folosind în acest scop tehnologii adecvate, astfel încât sulful să fie îndepărtat chiar în procesul arderii, fără a mai trece sub formă de SO_2 sau SO_3 în gazele de ardere.

Deșeurile de electrozi metalurgici

Cea mai mare parte a cocsului de petrol se folosește la fabricarea electrozilor metalurgici (circa 62%). Din procesul de fabricație rezultă o serie de deșeuri bogate în carbon (cocs rezidual sau cocs grafitizat) care, în mică parte, se reintroduc în procesul de fabricație, iar majoritatea se depozitează fără a avea o altă utilizare. Deșeurile de electrozi ard greu datorită conținutului foarte mic de volatile și structurii lor compacte ca urmare a grafitizării. Tot din categoria deșeurilor face parte și materialul folosit în cuptor în procesul de coacere, așa-zisul material de împachetare al electozilor, care este format în majoritate din cocs și nu are practic nici o întrebuințare. Singura posibilitate de valorificare a acestor deșeuri este numai arderea prin tehnologii speciale, ținând cont de stabilitatea deosebită a lor. Conținutul mic de volatile al acestor deșeuri ridică probleme deosebite privind aprinderea, temperatura de ardere și stabilitatea arderii fără aport de combustibil auxiliar, necesitând timp de ardere a particulelor foarte ridicat, care nu se obține în orice instalație.

Gudroanele de la rafinarea uleiurilor

În procesul de rafinare a uleiurilor apar ca deșeuri gudroanele acide în cantitate mare care nu și-au găsit nici o utilizare, fiind depozitate în halde sau bataluri ce ocupă suprafețe însemnate.

Ele provin din hidrocarburile nesaturate care condensează în prezența acidului sulfuric concentrat folosit în prima treaptă de rafinare sau a oleumului folosit în treptele de finisare. Conținutul mare de acid sulfuric în comparație cu materia organică ridică probleme deosebite atât la neutralizare, cât și la valorificarea prin ardere a reziduului organic.

Deșeuri de cauciuc

Resturile de la prelucrare în forme sau matrițe și în special anvelopele uzate care nu mai pot fi reșapate, constituie un deșeu important din industria prelucrării cauciucului care se acumulează în stocuri din ce în ce mai mari fără a putea fi reciclat sau refolosit prin tehnologii adecvate.

Prelucrarea prin pirogenare preia o foarte mică parte din depozitele imense care ocupă spații importante și cresc continuu.

Valorificarea prin ardere în condiții ecologic curate a acestor deșeuri ar rezolva în bună parte problemele actuale ridicate de stocurile, cu tendința pronunțată de creștere. Puterea calorifică mare, conținutul mic de cenușă, cantitatea mare de substanțe volatile, reprezintă calități deosebite pentru valorificarea prin ardere a acestor deșeuri.

Problemele deosebite sunt create de granularea acestor tipuri de deșeuri și îndepărtarea inserției metalice, dar tehnologiile moderne, ca măcinarea criogenică, înlătură aceste probleme. Stabilirea unei tehnologii de ardere în condiții ecologic curate, eliminând noxele cauzate de compușii cu sulf folosiți la vulcanizare, se impune cu stringență în condițiile actuale.

Deșeuri de copolimeri

În industria chimică, în special la fabricarea rășinilor schimbătoare de ioni prin copolimerizare în perle a monomerilor stiren și divinil benzen rezultă fracțiuni mărunte neutilizabile care se pot valorifica prin ardere.

În cadrul Combinatului Chimic S.C. VIROMET S.A. Victoria, după retehnologizarea instalațiilor de fabricare a schimbătorilor de ioni se estimează cantități mari de deșeuri de copolimer (fracție măruntă) care pot fi valorificate prin ardere. Se prezintă în continuare analiza elementară a deșeurilor susmenționate, precum și puterea lor calorifică, evidențiindu-se potențialul energetic deosebit al acestor deșeuri.

Caracteristicile fizico-chimice ale deşeurilor industriale prezentate

Aşa cum se poate observa din tabelul 1, deşeurile industriale, aparţinând celor 5 categorii prezentate anterior, au calităţi deosebite pentru a fi valorificate prin ardere.

Astfel cocsul de petrol prezintă o putere calorifică deosebit de ridicată Q = 34,6 MJ/kg (8265 kcal/kg) la o umiditate $W^i t$ = 1,50% şi un conţinut de cenuşă foarte mic (A^i = 0,45%). Dezavantajul constă în conţinutul de sulf mare S^i_c = 4,2% şi conţinutul mic în materii volatile V^i = 7,85% care trebuie captat în procesul de ardere (sulful).

Deşeurile de electrozi au un conţinut de cenuşă mai mare datorită impurităţilor ce apar în procesul de fabricaţie (silice folosită pentru materialul de împachetare, sau combinaţii ale acestuia cu carbonul).

Gudroanele de la rafinarea uleiurilor se prelucrează mai intâi după o tehnologie specială, după care materialul organic rezultat se poate arde, se remarcă conţinutul mare în volatile ale acestor deşeuri, ceea ce conferă stabilitatea arderii şi posibilitatea unei aprinderi uşoare.

Copolimerul rezultat ca deşeu la fabricarea schimbătorilor de ioni fiind în majoritate produs organic, va arde fără probleme având un conţinut de volatile foarte mare şi o putere calorifică, de asemenea, importantă.

Aşa cum se poate observa aceste deşeuri pot arde separat (poziţia din tabel 1, 3, 4 şi 5) sau în amestec, cazul deşeurilor de electrozi, folosind tehnologii adecvate care să reţină şi gazele nocive formate în procesul de ardere (SO_2 şi SO_3 în cazul cocsului).

Pentru stabilirea unei tehnologii de ardere a acestor tipuri de deşeuri sunt necesare experimentări de laborator pe baza cărora să se determine parametri de operare(debit de aer necesar arderii, temperatură de ardere, timp de staţionare, mod de aprindere etc.) şi condiţiile de proces (preîncălzirea aerului de ardere, preluarea căldurii rezultate în instalaţie, modul de alimentare, evacuarea produselor de ardere etc.).

Pentru valorificarea prin ardere a acestor tipuri de deşeuri literatura de specialitate indică o serie de procedee şi instalaţii, cele mai eficiente fiind arderea în strat fluidizat (ASF) şi strat fluidizat circulant (ASFC).Tehnologia ASFC prezintă o serie de avantaje putând fi folosită atât la deşeurile lichide sau sub de pastă, cât mai ales la cele solide, care se pot granula, particulele de deşeu constituind stratul suport, fluidizat de aerul de ardere [1-13].

Tabelul 1

CARACTERISTICILE FIZICO-CHIMICE ALE UNOR DEŞEURI INDUSTRIALE

Nr. crt.	Denumire deşeu	Proba UM	Umiditate W^i_t %	Cenuşă A^i %	Volatile V^i %	Carbon C^l %	Hidrogen H^l %	Sulf comb. S^l_c %	Sulf total S^l_t %	P.C.S. Q^l_c kcal/kg	P.C.T. Q^l_i kcal/kg
1	Cocs de petrol	I	1,50	0,45	7,85	88,02	4,78	4,02	4,02	8490	8265
2	Deşeu electrozi	I	7,00	27,60	3,25	64,40	0,60	0,40	0,60	5226	5150
		II	1,30	42,95	0,95	55,35	0,03	0,70	0,81	4539	4530
3	Gudron rafinare - ulei	I	10,54	2,05	18,90	59,26	5,47	1,60	1,90	5710	5638
		II	5,57	51,21	10,54	37,47	4,90	0,09	0,12	4150	4105
4	Deşeuri de cauciuc	I	0,25	4,70	85,50	78,50	7,20	2,70	-	8010	
5	Copolimer stiren DVB	I	0,20	0,32	96,20	91,50	7,95	-	-	9550	9330

W^i_t = umiditate totală probă la iniţial; A^i - cenuşă probă la iniţial; V^i - volatile probă la iniţial; C^i = carbon probă la iniţial; H^i = hidrogen probă la iniţial; Q^i_s - putere calorifică superioară la iniţial; Q^I_i = putere calorifică inferioară la iniţial..

Cercetări privind valorificarea prin ardere a unor deşeuri industriale cu potenţial termoenergetic

Cercetările experimentale privind valorificarea prin ardere a deşeurilor industriale selectate, cuprind etapele:

- Etapa de laborator, se desfăşoară pe o instalaţie simplă, care modelează procesul de ardere în strat fluidizat, pentru stabilirea parametrilor principali privind combustia deşeurilor (viteză de fluidizare, temperatură de lucru, granulaţie strat fluidizat, debit de aer necesar arderii, adaos de calcar necesar desulfurării gazelor rezultate din proces etc.).

-Etapa pilot, se realizează pe o instalaţie ASFC pentru stabilirea tehnologiei de ardere şi a modului de recuperare şi valorificare a energiei rezultate (determinarea coeficienţilor de transfer termic, amplasarea suprafeţelor schimbătoare de căldură, preîncălzirea aerului de ardere etc.).

Pe instalaţia pilot vor fi urmărite şi rezolvate o serie de probleme care apar în exploatare printre care: măcinarea şi sortarea granulometrică a deşeurilor, răcirea şi evacuarea cenuşii rezultate din ardere, alimentarea cu deşeuri a focarului, posibilitatea arderii concomitente a mai multe tipuri de deşeuri etc.

Etapa de laborator

Cercetările de laborator s-au desfăşurat pe o instalaţie de ardere în strat fluidizat circulant a combustibililor solizi granulari a cărei schemă este prezentată în figura 1.

Descrierea instalaţiei experimentale.

Instalaţia prezentată în figura 1 se compune dintr-o suflantă (1) care asigură aerul necesar fluidizării şi arderii, colana în care are loc combustia deşeului în strat fluidizat (2), un ciclon (3) pentru recuperarea materialului antrenat de curentul ascendent de gaze ce părăseşte coloana pe la partea superioară, un filtru cu saci (4) pentru o desprăfuire mai avansată a gazeor la ieşirea din instalaţie, buncărul de stocare a deşeului ce urmează să fie ars în instalaţie (5).

Cenuşa separată din curentul de gaze împreună cu deşeul proaspăt sunt introduse în coloană prin intermediul transportorului pneumatic (6).

Aprinderea deşeului şi preîncălzirea aerului de ardere se realizează cu un cuptor electric (7) de formă cilindrică ce îmbrcă coloana de ardere pe o anumită înălţime.

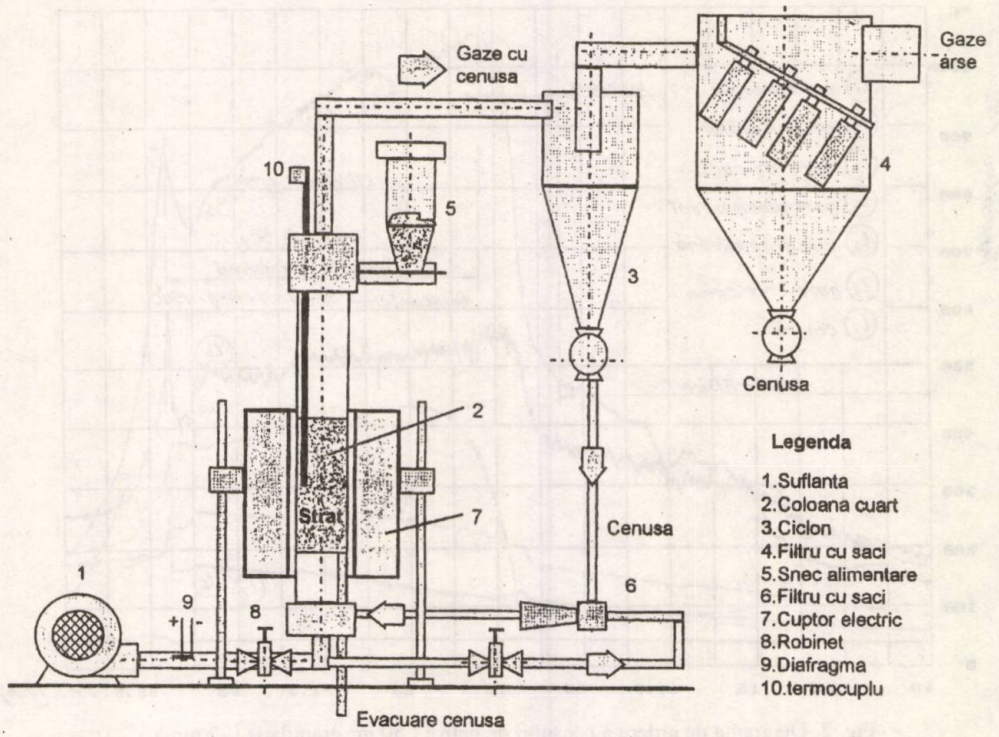


Fig. 1. Schema instalaţiei de laborator pentru ars deşeuri în strat fluidizat circulant

Debitul de aer este măsurat cu diafragma (9) și reglat la valorile de lucru cu clapetele (8). Distribuția aerului și evacuarea cenușii se realizează prin grătarul (11) amplasat la baza coloanei de combustie.

Temperaturile din instalație sunt măsurate cu termocupluri fier-constantan (10) în punctele indicate în schemă. Valorile măsurate sunt culese de un microprocesor, înregistrate pe un floppy-disc de 3,5" și afișate pe un monitor sub formă numerică și de diagramă pe schema de principiu a instalației de ardere. Menținerea temperaturii cuptorului electric se realizează printr-un termostat.

Instalația permite studiul fenomenelor de fluidizare și ardere în regim autoterm și continuu al deșeurilor solide sub formă de amestec polidispers cât și al celor lichide pe un suport inert sau combustibil, precum și regimurile tranzitorii privind aprinderea, arderea autotermă, condițiile de ardere în regim stabil, parametrii de lucru principali: temperatura stratului și a gazelor de ardere, debitul de aer de fluidizare și combustie, excesul de aer etc.

Instalația poate fi racordată la un gazometru pentru colectarea gazelor rezultate din ardere în vederea determinării compoziției chimice a acestora și controlul procesului de ardere. De asemenea, permite desfășurarea testelor privind procesul de desulfurare prin adaos de calcar sau dolomită direct în strat, separat sau în amestec cu deșeul, pentru blocarea SO_2 format din combustia sulfului.

Instalația poate lucra în regim de strat fluidizat circulant prin reintroducerea cenușii (deșeurile parțial arse) separate din gaze, în focar, prin intermediul ejectorului (6).

Experimentări privind arderea cocsului cu conținut ridicat de sulf în instalație.

Primele experimentări privind valorificarea prin ardere a deșeurilor selectate efectuate pe instalația de laborator, au constat în arderea cocsului de petrol cu conținut ridicat de sulf produs la combinatul petrochimic Midia-Năvodari. Probele de cocs supuse testelor de ardere în strat fluidizat au fost mărunțite prin mojarare și sortate granulometric prin sitare. Pentru experimentări s-a ales granulația 0,5 - 2 mm care se comportă cel mai bine în condițiile fluidizării în coloana de ardere, neavând nici praf și nici granule prea mari care să necesite un debit de aer de fluidizare prea mare.

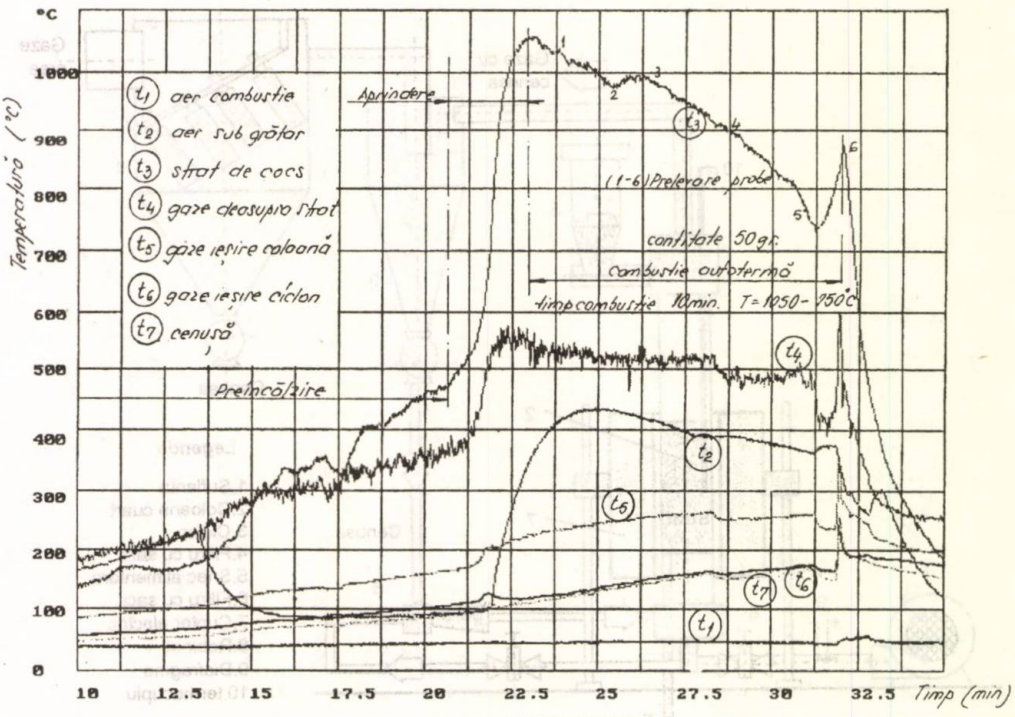


Fig. 2. Diagrama de ardere a cocsului de petrol (50 gr; granulație 0-2 mm)

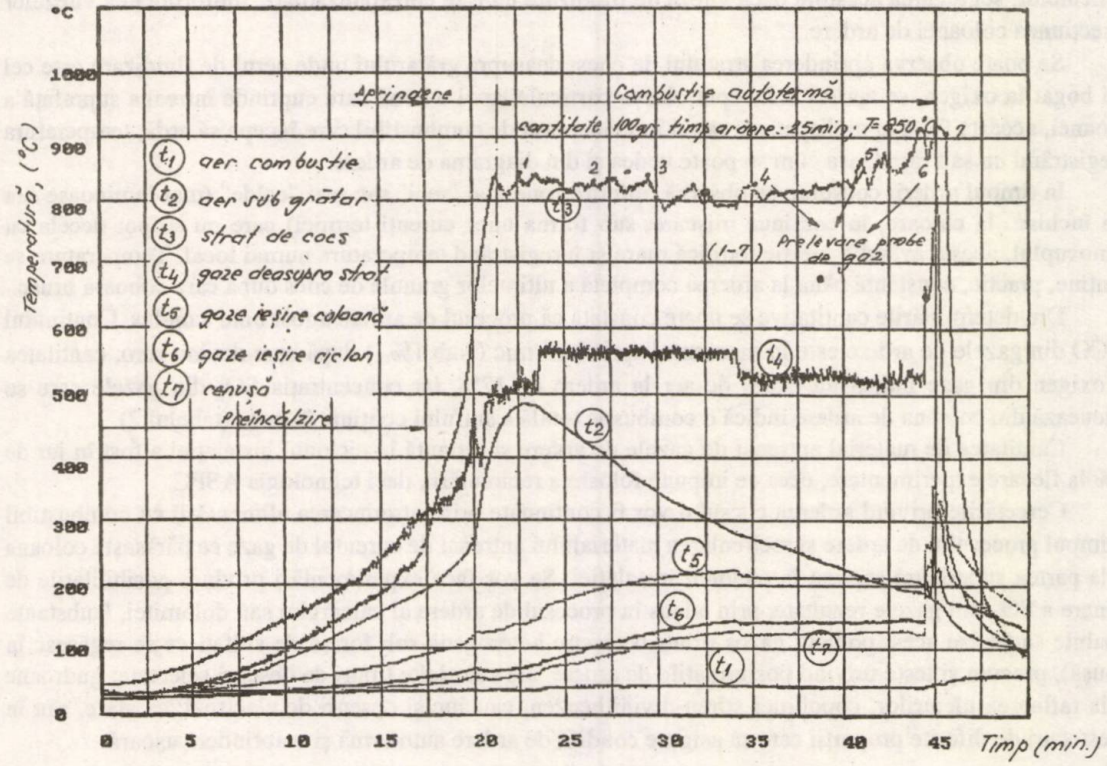


Fig. 3. Diagrama de ardere a cocsului de petrol (100 gr; granulație 0,5-2 mm)

Cantitatea de material luat în lucru a fost de 100 grame ceea ce a reprezentat o înălțime de strat în coloană de 80 mm fără fluidizare, iar la un debit de aer de 2,5 m^3/h o înălțime de strat de 110 mm la o pierdere de presiune de 52 mm ca.

Primele teste s-au efecuat fără alimentarea continuă a stratului urmărindu-se numai condițiile de aprindere și ardere. De asemenea recircularea nu a fost pornită, pierderile prin antrenare nefiind compensate în timpul testelor de ardere.In figurile 2 și 3 sunt prezentate două diagrame de desfășurare a procesului de ardere a cocsului de petrol cu conținut ridicat de sulf de la Midia-Năvodari realizate în condițiile prezentate mai sus.

După cum s-a putut observa, aprinderea se produce în jurul temperaturii de 500°C, în zona imediată de deasupra grătarului de fluidizare și într-un interval de timp foarte scurt (circa 20 sec.) temperatura crește la 900°C și devine uniformă în toată masa de combustibil.

In faza de aprindere cuptorul electric mobil (7) se deplasează astfel încât să ajungă în dreptul stratului. Pe măsură ce temperatura în coloană crește, debitul de aer de fluidizare se reduce corespunzător pentru ca viteza de fluidizare să nu depășească viteza de transport a particulelor obținându-se în final (circa 900 °C) valoarea de 2,2 m^3/s, care a fost menținută constantă pe tot timpul arderii.

După aprinderea stratului, cuptorul electric se coboară în partea de jos a coloanei și este deconectat de la rețeaua de alimentare. Temperatura din cuptor se menține pe toată perioada de preîncălzire și aprindere a cocsului la valoarea de 600°C prin bucla de reglare.

In prima etapă a experimentărilor, pe parcursul arderii nu s-a mai alimentat cu cocs proaspăt și s-a considerat, ca punct final, momentul în care toată cantitatea de cocs a ars și temperatura a scăzut brusc la 300°C. Cantitatea de cenușă fiind mică (0,45%) nu a fost necesară o evacuare a acesteia de pe grătar.

Se menționează că la arderea cocsului nu a fost folosit un suport inert, iar stratul fluidizat a fost format numai din granule de cocs incandescente.

Analiza rezultatelor experimentale

În timpul experimentărilor, fenomenul aprinderii și arderii autoterme a cocsului se poate observa în primul rând vizual, deoarece coloana de ardere este un tub de cuarț perfect transparent cu diametrul de 60

mm aşezat în poziţie verticală, de-a lungul căruia poate fi deplasat cuptorul electric.

De asemenea, fenomenul fluidizării stratului poate fi apreciat calitativ: se poate aprecia mişcarea particulelor, segregarea acestora dacă viteza de fluidizare nu este corespunzătoare, uniformitatea vitezelor în secţiunea coloanei de ardere.

Se poate observa aprinderea stratului de cocs: deasupra grătarului unde aerul de fluidizare este cel mai bogat în oxigen, se aprind la început câteva particule, apoi o zonă care cuprinde întreaga suprafaţă a coloanei, aceasta fiind apoi dispersată rapid în toată masa de combustibil care începe să ardă, temperatura înregistrând un salt rapid, aşa cum se poate vedea şi din diagrama de ardere.

In timpul arderii cocsului, se observă diferite zone mai "reci" sau mai "calde" (mai luminoase sau mai închise la culoare, în continuă mişcare, sub forma unor curenţi termici) care nu se pot decela cu termocuplul, acesta având o inerţie termică mare şi înregistrând temperatura numai local. Temperatura se menţine, practic, constantă pâna la arderea completă a ultimelor granule de cocs după care coboară brusc.

Din determinările cantitative se poate constata că procesul de ardere a fost bine condus. Conţinutul de CO din gazele de ardere este în momentul aprinderii mic (sub 1%) după care devine zero; cantitatea de oxigen din gaze indică un exces de aer la ardere de 12%, iar concentraţia SO_2 din gazele care se evacuează din coloana de ardere indică o combustie totală a sulfului conţinut în cocs (tabelul 2).

Cantitatea de material antrenat de gazele de ardere şi reţinută în ciclonul instalaţiei a fost în jur de 20% la fiecare experimentare, ceea ce impune folosirea recirculării, deci tehnologia ASFC.

Cercetările privind arderea cocsului vor fi continuate prin introducerea alimentării cu combustibil în timpul procesului de ardere şi recircularea materialului antrenat de curentul de gaze ce părăseşte coloana pe la partea superioară separat în ciclonul instalaţiei. Se vor face experimentări privind: posibilităţile de reţinere a SO_2 din gazele rezultate, prin adaos în procesul de ardere al calcarului sau dolomitei, (substanţe capabile să fixeze acest poluant gazos printr-o reacţie heterogenă sub formă de sulfaţi ce se regăsesc în cenuşă), precum şi teste privind posibilităţile de ardere ale celorlalte tipuri de deşeuri selectate: gudroane de la rafinarea uleiurilor, copolimer stiren-divinilbenzen, cauciuc şi deşeuri de electrozi, ca atare, sau în amestecuri de diferite proporţii care să asigure condiţii de ardere autotermă şi o aprindere uşoară.

Tabelul 2

COMPOZIŢIA GAZELOR REZULTATE DE LA ARDEREA ÎN REGIM AUTOTERM A COCSULUI DE PETROL CU CONŢINUT RIDICAT DE SULF

Nr. crt	Debit aer fluidizare, m^3/h	CO_2, %	O_2, %	CO, %	SO_2, ppm
1	2,5	17,0	3,2	0	800
2	2,5	19,2	1,5	0	945
3	2,2	18,2	2,2	0	1110
4	2,2	19,0	1,0	0	980
5	2,0	19,0	1,0	0,2	1200
6	2,2	18,2	2,0	0	985

Rezultatele sunt valabile pentru procesul de ardere reprezentat în diagrama din figura 2

Tabelul 2 (continuare)

Nr. crt	Debit aer fluidizare, m^3/h	CO_2, %	O_2, %	CO, %	SO_2, ppm
1	2,5	16,4	0,2	3,4	1307
2	2,2	18,2	0,6	1,0	832
3	2,0	19,4	0,3	0,8	927
4	1,8	17,3	0,4	2,6	1426
5	1,8	18,0	1,5	0,4	1280
6	2,0	19,0	0,8	0,6	1545
7	2,5	17,4	3,2	0,0	980

Rezultatele sunt valabile pentru procesul de ardere reprezentat în diagrama din figura 3.

Concluzii

Din experimentările de laborator privind arderea cocsului de petrol cu conținut ridicat de sulf, fără alimentare continuă și fără recirculare se pot desprinde următoarele concluzii:

- Cocsul de petrol se aprinde ușor și arde în regim autoterm în strat fluidizat, stratul propriu-zis fiind constituit din însuși cocsul care arde fără a mai fi nevoie de un suport inert.
- In urma experimentărilor pe instalația de laborator s-au putut determina parametrii primcipali privind: fluidizarea (debitul de aer de fluidizare, pierderea de presiune din strat, expandarea sratului etc.), aprinderea (temperatura de aprindere, timpul de aprindere) arderea propriu-zisă (temperatura de ardere, excesul de aer necesar unei arderi complete, viteza de ardere, încărcarea specifică de volum a focarului etc.)

S-a stabilit compoziția gazelor de ardere și conținutul în SO2 rezultat din combustia sulfului conținut în cocsul de petrol.

Bibliografie

1. ANTONESCU,A., POLIZU,R., ș.a., Valoirificarea energetică a deșeurilor, Ed. Tehnică-București, 1988, ,p.183
2. KUNII,D. și LEVENSPIEL,O., Fluidization Engineering 2nd Ed. Butterworth-Heinemann, Londra, 1991, p.193
3. ***LURGI A.G.,*** Fludized Bed Technology for Sludge and Residue Incineration, Frankfurt am Main 2nd Ed., 1992 p.4
4. MATA IRUTSA, R., ANTONIN,G., GOMEZ, E.V. și GARCIA, R.M., Modelo de combustion de biomasa en lecho fluidizado atmosferico burbujeante con unico parametro ajustable de dezvolaticion interna, Proceedings of Chemical Reactor Engineering, Pila 1994, p.207
5. VILIENSKII,T, și HEZMALIAN,D., Dinamics of the combustion of pulverized fuel, Energia, Moscova, 1978
6. SCOTT,D.S., PISKORTZ,J., și RADELIN,D., Liquid products from the continous flash pyrilisis of biomass, I&C. Proc.Des.Dev. **24**, 1985, p.581
7. YERUSHALMI,J., TURNER, D.H.și SQUIRES,A.M., I&C. Proc.Des.Dev. **15**, 1976, p.47
8. RADLEIN, D.,PSKORTZ,J.,SCOTT,D.S.,SALVADOR,M.I.,BOLBAO,R.,și ARANZO,J., Gasification catalitica de boimasa en lecho fluidizado, desactivation de catalizadores Ni-Mg-Al2O3, Proceeding of chemical Reactor Engineering, Pila, 1994, p.231
9. CNIM TUA,L. și BLANCHARD,C., Circulating fluidized bed boiler burning a high sulfur coal, Second International Conference on Circulating Fluidized Beds Preprints, p.132
10. BELIN,F.,JAMES, D.E.,WALKER,D.J. și WARRIK,R.J.,Waste wood combustion circulating fluidized bed boilers, Second International Conference on Circulating Fluidized Beds Preprints, p.139
11. HO TO CHING, CHEN,C.,HOPPER,J.R., și OBERACKER,D.A.,Characteristics of Metal Capture In Fluidized Bed Incineratora and Wastw Heat Boilers, Fluidization VII, Ed. Potter O.E.,Engineering Foundation, New-York, 1992, p.463
12. WOON JAE LEE,și SANG DONE CHIM,Hydrodinamics and CWM Combustion Characteristics in an Internnaly Circulating Fluidized Bed Combustor, Fluidization VII, Ed. Potter O.E.,Engineering Foundation, New-York, 1992, p.479
13. NEVIN SELCUCK și OMER TEZGORUCU, Combustion Characteristics of Low Quality Tutkish Lignites In Fluidized Bed Combustors, Fluidization VII, Ed. Potter O.E.,Engineering Foundation, New-York, 1992, p.505

Intrat în redacție: 1 X 1996

MARIANA NIȚĂ
CONSTANTIN ANDREI
NICOLAIE. PALIBRODA
GEORGETA CHIRIAC
GHEORGHE IONESCU
LIVIU MORARU
VIRGIL BĂDESCU

Controlul calității nonilfenolului și *p*-cumilfenolului prin gaz cromatografie cuplată cu spectrometrie de masă (GC-S M)

C.Z.: 547. 56: 543. 42

A gas chromatographic method was utilized for qualitative and quantitative analysis of alkylphenols: nonylphenol and para-cumylphenol obtained at S.C. Petrobrazi S.A.

A Perkin Elmer 7 chromatograph on a 24 m capillary column with SE_{52} - stationary phase, was used. As a carrier gas was used H_2. The identification of the compounds has been realised by GC-SM sampling.

Alchilfenolii, compuși hidroxi aromatici substituiți, constituie o bază de materii prime importante pentru industria petrochimică.

Alchilfenolii cu catenă laterală lungă (izo-octil, izo-nonil, izo-dodecil) se folosesc pentru obținerea agenților de suprafață neionici, ca aditivi pentru uleiuri minerale, dispersant pentru insecticide și bactericide, în cosmetică, în industria metalurgică și în industria detergenților.

În sinteza agenților tensioactivi, a aditivilor, a detergenților, un produs important folosit este nonilfenolul.

În cadrul S.C. Petrobrazi S.A., nonilfenolul se obține prin alchilarea fenolului cu nonenă.

Calitatea acestuia fiind o condiție în livrarea produsului, s-a impus determinarea compoziției amestecului de produși de reacție care conține nonilfenol.

În procesul de fabricație a fenolului la S.C. Petrobrazi S.A. în afară de fenol și acetonă se formează produși secundari cu puncte de fierbere ridicate care formează o fracție grea, numită rășini fenolice.

Datele de literatură din ultimii ani sunt legate de prelucrarea rășinilor fenolice în scopul separării *p*-cumilfenolului. *p*-Cumilfenolul, produs alchilat cu catenă laterală lungă prezintă interes pentru sinteza rășinilor, ca intermediar în diverse sinteze organice, la fabricarea de adezivi și antioxidanți pentru uleiuri.

Pentru alchilfenolii cu catenă laterală lungă, respectiv nonilfenolul și *p*-cumilfenolul, unii autori recomandă tehnica gaz-cromatografiei cuplată cu spectrometria de masă [1-10].

În prezenta lucrare sunt evidențiate și discutate rezultatele experimentale obținute prin aplicarea cromatografiei de gaze cuplată cu spectrometria de masă la analiza calitativă și cantitativă a unor probe de nonilfenol și *p*-cumilfenol la S.C. Petrobrazi S.A.

Partea experimentală

Determinarea calitativă

Determinarea calitativă a compoziției nonilfenolului și *p*-cumilfenolului fabricat la S.C. Petrobrazi S.A. s-a realizat prin gaz cromatografie - spectrometrie de masă (GC-SM). S-a folosit un cromatograf tip HP-5890 cuplat cu un spectrometru de masă tip 70 SE. S-a lucrat cu o coloană capilară din cuarț umplută cu OV_1 în condițiile de temperatură la termostat de la 30°-240°C cu 3°C/min. Temperaturile la injector și detector au fost de 240°C. Coloana a fost cuplată cu spectrometrul de masă tip 70 SE. Timpii de retenție ai compușilor identificați au fost comparați cu cei cuprinși în banca de date a spectrometrului de masă.

Condițiile de separare și identificare a compoziției compușilor fenolici cu catenă laterală lungă, respectiv nonilfenolul și *p*-cumilfenolul s-au realizat în condițiile prezentate în tabelul 1 punctul A.

Ing. MARIANA NIȚĂ, dr. ing. CONSTANTIN ANDREI, ing. LIVIU MORARU, Institutul de Tehnologie Chimică, Brazi;dr. fiz. NICOLAIE PALIBRODA, Institutul de Tehnologie Izotopică și Moleculară Cluj-Napoca; ing. GHEORGHE IONESCU, S.C. Petrobrazi S.A. - Brazi, chim. VIRGIL BĂDESCU, ICECHIM, București,

Determinarea cantitativă

Determinarea cantitativă a compoziției nonilfenolului și *p*-cumilfenolului fabricat la S.C. Petrobrazi S.A. s-a realizat pe un cromatograf Cromatron, model 18.3 prevăzut cu detectori de ionizare în flacără, sistem de splitare 1/100, folosind o coloană capilară de cuarț umplută cu SE_{52}. S-a lucrat în condiții de temeperaturi la termostat de la 100-284°C cu 6°C/min pentru nonilfenol și în condiții de temperaturi la termostat de la 50-240°C cu 12°C/min pentru *p*-cumilfenol.

Condițiile de determinare cantitativă s-au realizat în cadrul laboratorului în condițiile prezentate în tabelul 1 punctul B.

Determinarea cantitativă a componenților amestecului s-a realizat prin metoda normării interne în care se folosește relația generală:

$$C_i\% = \frac{f_j A_i}{f_j A_j} \tag{1}$$

unde:

C_i % este concentrația unui component *i*,

A_i, A_j - aria cuprinsă sub curba de eluție a componentului i sau *j*,

f_i, f_j = factori de corecție pentru componenții *i* și *j*.

Din lipsa etaloanelor nu au fost determinați experimental factorii de corecție f_i și f_j, relația folosită în calcul având forma simplificată:

$$C_i\% = \frac{A_i}{\varepsilon A_j} \tag{2}$$

Rezultate și discuții

În lucrare s-a urmărit identificarea și determinarea cantitativă a compușilor din probele de nonilfenol și *p*-cumilfenil obținute la S.C. Petrobrazi S.A.

Identificarea compușilor din probele de nonilfenol și *p*-cumilfenol s-a realizat prin cuplaj gaz cromatografie-spectrometrie de masă în condițiile indicate în tabelul 1, punctul A.

Compușii identificați în aceste condiții în probele de nonilfenol și *p*-cumilfenol sunt prezentați în tabelele 2 și 3.

Determinarea cantitativă a compușilor identificați s-a realizat prin gaz cromatografie în condițiile indicate în tabelul 1, punctul B.

Figurile 1-4 reprezintă cromatogramele probelor de nonilfenol și *p*-cumilfenol obținute experimental.

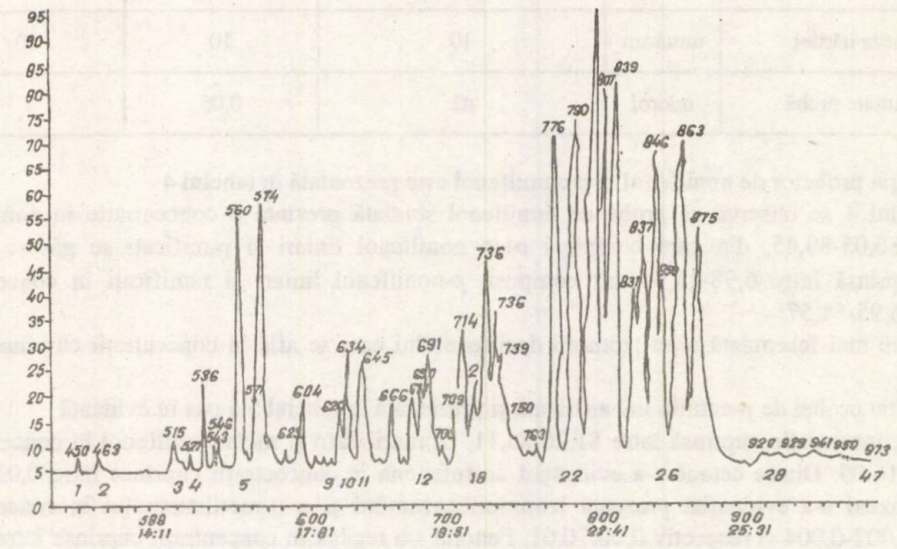


Fig. 1. Cromatograma probei de nonilfenol, analizată prin spectrometrie de masă

Tabelul 1

CONDIȚII DE ANALIZĂ PRIN GAZ-CROMATOGRAFIE A NONILFENOLULUI ȘI *p*-CUMILFENOLULUI

Nr. crt.	Condiții de lucru	U.M.	A	B	
			Cuplaj gaz-cromatografie-spectrometru de masă	Gaz-cromatografie	
			Gaz cromatograf tip HP-5890 - spectru de masă tip 70 SE	nonil fenol	*p*-cumilfenol
				Gaz cromatograf Cromatron GCHF tip 183 prevăzut cu coloană capilară	
1	Coloana capilară		cuart	cuarț	cuarț
2	Sistem detecție		FID	FID	FID
3	Faza staționară		OV1	SE 52	SE 52
4	Lungime coloană	m	25	24	24
5	Diamteru coloană	mm	0,3	0,3	0,3
6	Temperatura termostat	°C	30-240	100-284	50-240
7	Rata de programare	°C	3	6	12
8	Temperatura injector	°C	240	280	240
9	Temperatura detector	°C	240	280	240
10	Debit gaz purtător H_2	ml/min 0	heliu	1	1
11	Debit gaz combustibil H_2	ml/min	30	30	30
12	Debit aer	ml/min	300	300	300
13	Viteza hârtiei	mm/min	10	10	10
14	Cantitate probă	microl	µl	0,06	1

Compoziția probelor de nonilfenol și *p*-cumilfenol este prezentată în tabelul 4.

Din tabelul 4 se observă că proba de nonilfenol studiată prezintă o concentrație în nonilfenol cuprinsă între 86,05-89,45, din care compușii *o+m* nonilfenol liniari și ramificați se găsesc într-o concentrație cuprinsă între 6,98-15,94, iar compușii *p*-nonilfenol liniari și ramificați în concentrații cuprinse între 56,95-58,57.

O pondere mai însemnată o au izomerii decilfenolului care se află în concentrații cuprinse între 9,39-15,73%.

Compoziția probei de *p*-cumilfenol analizată și prezentată în tabelul 5 a pus în evidență *p*-cumilfenolul concentrație cuprinsă între 81,26-86,11, izomerii *orto* și *meta*-cumilfenol în concentrație cuprinsă 12,68-16,05. Dintre cetone s-a evidențiat acetofenona în concentrații cuprinse între 0,03-0,77. Dintre alchilbenzeni s-a evidențiat prezența izopropilbenzenului și a α-metilstirenului în concentrații cuprinse între 0,002-0,004 și respectiv 0,007-0,01. Fenolul s-a regăsit în concentrații cuprinse între 0,08-0,36, iar dimerii α-metilstirenului, respectiv benzen 1,1(1,1,2,2-tetrametil, 1,2-etanedil) bis sau (dimer I) și benzen 1,1(3,3-dimetil 1-butiliden) bis sau (dimer II) în concentrații cuprinse între 0,04-0,1, respectiv 0,02-0,21. Au fost puse în evidență și hidrocarburi aromatice grele în concentrații cuprinse între 0,66-1,70.

Tabelul 2

COMPUȘI IDENTIFICAȚI PRIN GAZ CROMATOGRAFIE - SPECTROMETRIE DE MASĂ ÎN PROBA DE NONILFENOL

Nr. pic.	$t_{R\,exp.}$	Denumire compus	Formula chimică	MM
1	450	*o*-izopropilfenol 2 (1,1 dimetilfenol)	$C_{10}H_{14}O$	150
2	463	*m*-izopropilfenol 3(1,1 dimetilfenol)	$C_{10}H_{14}O$	150
3	515	pentilfenol	$C_{11}H_{15}O_H$	160
4	527-546	hexilfenol	$C_{12}H_{17}OH$	178
5-9	560-629	heptilfenol	$C_{15}H_{19}OH$	192
10,11	634-645	C_8+C_9 fenol	$C_{15}H_{23}OH$	192-280
12,19	660-963	izomeri de orto și meta nonilfenol	$C_6H_4C_9H_{18}OH$	220
18	738	orto'și meta nonilfenol	$C_6H_4C_9H_{18}OH$	220
19..27	776-875	izomeri de p-nonilfenol liniar	$C_6H_4C_9H_{18}OH$	220
22	804	*p*-nonilfenol	$C_6H_4C_9H_{18}OH$	220
26,27	863-875	izomeri de C_9+C_{10} fenol		220-234
28...47	920-975	izomeri de decilfenol	$C_{17}H_{25}OH$	234

$t_{R\,exp.}$ = timpi de reținere experimentali obținuți din banca de date a spectrometrului de masă

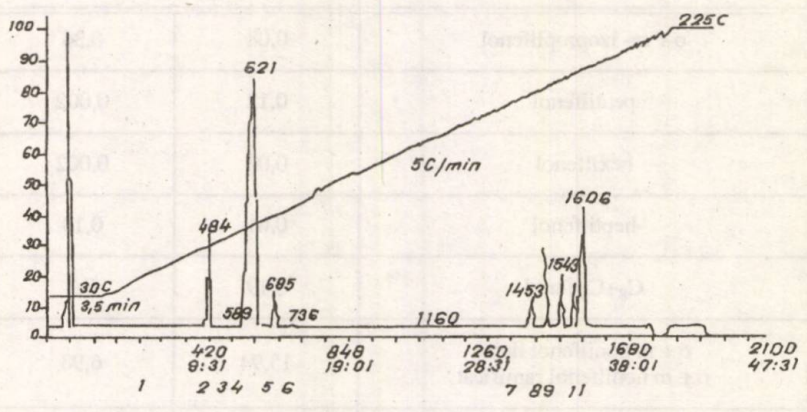


Fig. 2. Cromatograma probei de *p*-cumilfenol analizată prin spectrometrie de masă

Tabelul 3
COMPUȘI IDENTIFICAȚI PRIN GAZ CROMATOGRAFIE - SPECTROMETRIE DE MASĂ ÎN PROBA DE *p*-CUMILFENOL

Nr. pic.	$t_{R\,exp.}$	Denumire compus	Formula chimică	MM
1	240	Oxid de mezitil	$(CH_3)_3$-C=CH-CO-CH_3	98
2	484	Izo-propilbenzen	C_6H_5-$CH(CH_3)$	120
3	569	α-metilstiren	C_6H_5-$C(CH_3)$=CH_2	123
4	621	Fenol	C_6H_5OH	94
5	685	Acetofenona	$C_6H_5COCH_3$	120
6	736	Dimetilfenilcarbinol	C_6H_5-$C(CH_3)_2OH$	136
7	1453	*o*-cumilfenol	C_6H_5-$(CH_3)_2C$-C_6H_4OH	212
8	1460	*m*-cumilfenol	C_6H_5-$(CH_3)_2C$-C_6H_4OH	212
9	1465	Dimer I	Benzen 1,1(1,1,2,2 tetrametil 1,2) etandiol) bis	278
10	1584	Dimer II	Benzen 1,1(3,3 dimetil 1 butilindan) bis	270
11	1606	*p*-cumilfenol	C_6H_5-$(CH_3)_2C$-C_6H_4OH	212

$t_{R\,exp.}$ = timpi de reținere experimentali obținuți din banca de date a spectrometrului de masă

Tabelul 4
COMPOZIȚIA PROCENTUALĂ A UNOR PROBE DE NONILFENOL

Nr. crt.	Denumire component	%		
1	*o* + *m*- izopropilfenol	0,08	0,34	0,07
2	pentilfenol	0,12	0,002	0,04
3	hexilfenol	0,02	0,002	0,05
4	heptilfenol	0,61	0,13	0,01
5	C_8+C_9 fenol	0,19	0,1	0,36
6 7	*o* + *m* nonilfenol liniar *o* + *m* nonilfenol ramificat	15,94	6,98	10,64
8 9	*p*- nonilfenol liniar *p*- nonilfenol ramificat	58,57	56,95	57,25
10	izomeri C_8+C_9 fenol	15,05	19,5	14,06
11	decilfenol	9,39	15,73	17,04
12	ε_x	0,04	0,27	0,50

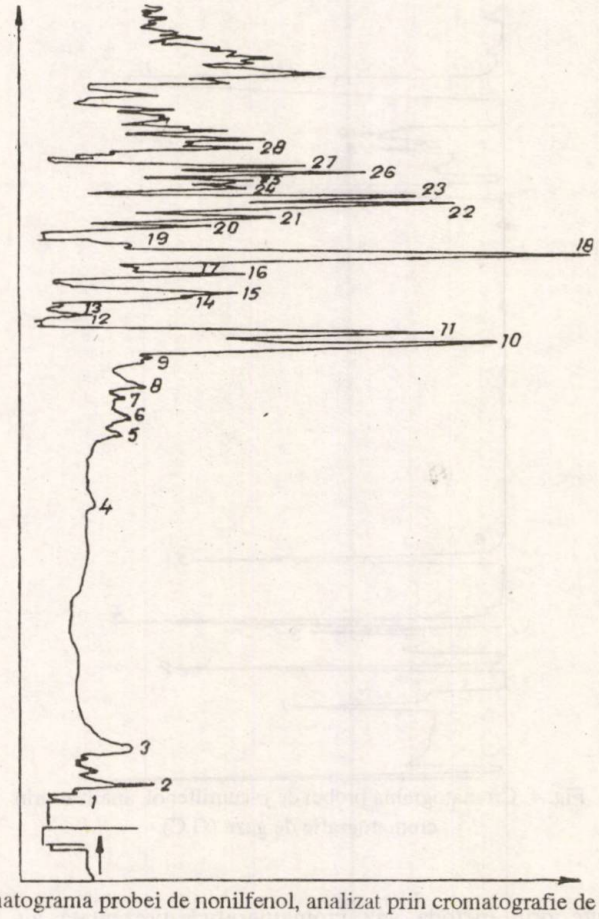


Fig. 3. Cromatograma probei de nonilfenol, analizat prin cromatografie de gaze (G.C.)

Tabelul 5

COMPOZIȚIA PROCENTUALĂ A UNOR PROBE DE *p*-CUMILFENOL

Nr. crt.	Denumire component	%		
1	Oxid de mezitil			
2	Izo-propilbenzen	0,003	0,007	0,004
3	α-metilstiren	0,3	0,007	0,01
4	Fenol	0,08	0,06	0,36
5	Acetofenona	0,03	0,77	0,61
6	*o*-cumilfenol	6,40	8,05	8,28
7	*m*-cumilfenol	6,00	8,00	7,00
8	Dimer I	0,04	0,1	0,51
9	Dimer II	0,02	0,07	0,21
10	*p*-cumilfenol	86,18	81,20	82,36
11	ε_x	0,94	1,70	0,66

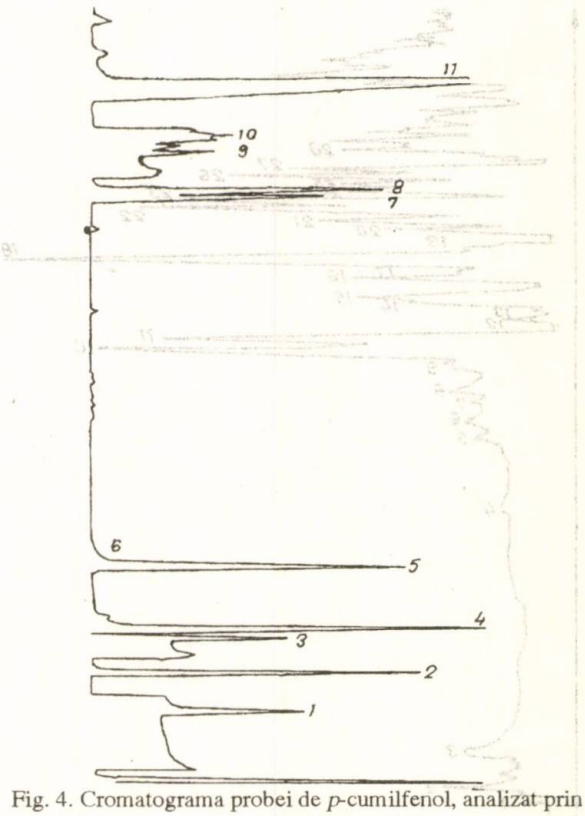


Fig. 4. Cromatograma probei de *p*-cumilfenol, analizat prin cromatografie de gaze (G.C)

Rezultatele obținute prin metoda gaz cromatografică prezentată au folosit la caracterizarea nonilfenolului și *p*-cumilfenolului fabricați la S.C. Petrobrazi S.A.

Astfel nonilfenolul obținut, de concentrații cuprinse între 86,05-89,46 poate fi folosit în sinteza agenților tensioactivi și detergenților, iar *p*-cumilfenolul obținut, de concentrații cuprinse între 81,26-86,18 poate fi folosit în sinteza unei rășini *p*-cumilfenolformaldehidă precum și la obținerea unor soluții adezive folosite la repararea drumurilor.

Concluzii

Metoda gaz-cromatografică cuplată cu spectrometria de masă permite studierea și determinarea calitativă și cantitativă în timp scurt și cu o bună reproductibilitate a compușilor din probele de nonilfenol sintetizat prin metoda alchilării fenolului cu nonenă, precum și a compușilor din *p*-cumilfenol obținut prin valorificarea rășinilor fenolice.

Din analiza rezultatelor obținute se poate aprecia că nonilfenolul și *p*-cumilfenolul fabricați la S.C. Petrobrazi pot fi utilizați în sinteza agenților tensioactivi, aditivi, detergenți, precum și în sinteza unei rășini *p*-cumilfenolice.

Bibliografie

1. GERHARD, W., Tenside Detergent, 18, nr. 67, 1981, p. 333
2. KONNARD, J., Chimia analityczna, 25, 1980, p. 1029
3. GERHARD, W. și MUCH H., Tenside Detergent, Berlin, 1980
4. GERHARD, W., Tenside Detergent, 16, nr. 5, 1979, p. 247
5. MĂCRIȘ, V., Benzen, toluen, xileni și derivați industriali, Ed. Tehnică, București, 1992, p. 350
6. KRUJALOV, B.S. și GOLOVANENKO, B.I., Obținerea concomitentă a fenolului și acetonei, Ed. Tehnică și Științifică de Stat pentru Documentare în Chimie, Moscova, 1963
7. DZIEDZIC, G., Referat Wygloszony na Sesji Naukowej Instytutu Chemii i Technologii Organicznej Varșovia, 22-23.06.1978
8. CREMLYN, R., DAVID, J. și KISHORE, N., Inst. Biodeterior. Bull., nr. 10, 1974, p. 25
9. BELLANEY, J.L., The Infrared Spectre of Complex Molecules, Londra, 1962
10. AVRAM, M. și MATEESCU, G.D., Spectroscopia în IR și aplicații în chimia organică, Ed. Tehnică, București, 1966

Intrat în redacție: 27 III 1996

MIHAELA BĂNICERU
LUMINIȚA SIMOIU
MARIA PLENICEANU

Determinarea coeficienților de activitate ai unor compuși organici cu oxigen și ai *n*-alcanilor C_6-C_9 prin cromatografie de repartiție gaz-lichid

C.Z.: 544. 844: 547. 534

Activity coefficients at infinite dilution of alcools, esters, carbonylic compounds, diethyl acetal and n-alkanes were determined on two different stationary phases: Squalane (nonpolar) and Carbowax 1540 (polar).
Based on experimental data some assumptions were made on the possible types of intermolecuar forces between solute and solvent.

Separarea și identificarea compușilor din acetatul de etil obținut din acetaldehidă prin reacția Tiscenko și din etanolul obținut prin reducerea acetaldehidei a necesitat efectuarea unui studiu privind separarea alcoolilor, aldehidelor, cetonelor și esterilor pe diferite faze staționare.

Acești compuși sunt dificil de separat deoarece sunt ușori (numărul atomilor de carbon fiind cuprins între 1 și 6), au structuri asemănătoare și puncte de fierbere apropiate.

Este cunoscut faptul că retenția relativă, α, ce măsoară selectivitatea fazei staționare, este în funcție de volatilitățile compușilor și de totalul interacțiunilor moleculare compus-fază staționară.

Pentru doi compuși 1 și 2 relația relativă este dată de expresia:

$$\alpha_{1,2} = \frac{t'_{r2}}{t'_{r1}} = \frac{V_{g2}}{V_{g1}} = \frac{\Upsilon_1^{\infty} p_1^o}{\Upsilon_2^{\infty} p_2^o} \qquad (1)$$

unde:

t'_{ri} = timpii de retenție neți; V_{g1} - volumele de retenție specifice; γ_1 - coeficienții de activare la diluție infinită; p^o_i - presiunile de vapori la temperatura coloanei.

Principalele interacțiuni moleculare de tip solut-solvent (faza staționară) sunt de dispersie, orientare, inducție și donor-acceptor [1-4].

Prezența interacțiunilor puternice se recunoaște prin valori subunitare ale coeficienților de activitate (abatere negativă de la legea lui Raoult). Coeficienții de activitate mai mari decât 1 indică prezența unor forțe intermoleculare slabe (abateri pozitive de la legea lui Raoult). Diferențele de formă și de dimensiuni ale moleculelor de solut și de solvent determină abateri negative de la legea lui Raoult [15].

Coeficienții de activitate la diluție infinită ai unor hidrocarburi *n*-heptan, *n*-hexan, *n*-pentan, ciclohexan și ciclopentan, obținuți în cazul utilizării ca fază staționară a sulfolanului, au foste determinați de T.M. Letcher și W.C. Moollan [6]. S-a observat creșterea coeficienților de activitate odată cu creșterea catenei și valori mult mai mici ale cicloalcanilor comparativ nu *n*-alcanii. Creșterea catenei hidrocarbonate duce la creșterea coeficienților de activitate a unor compuși organici cu oxigen și *n*-alcani în cazul folosirii formamidei ca fază staționară, atât datorită forțelor intermoleculare compus-fază staționară, cât și datorită efectului de dimensiuni [7]. Au fost determinați coeficienții de activitate atermici γ^{α} (contribuția efectelor de entropie) și termici γ^{τ} (contribuția efectelor de entalpie) ai unor alcooli și esteri ciclohexanici pe dinonilftalat și tricresilfosfat [8]. Utilizând 3-brom-4 (4-metil-benzil-oxi) azobenzenul [9] ca solvent s-au determinat coeficienții de activitate a alcoolilor C_1-C_4 esterilor, cetonelor și hidrocarburilor aromatice în

Chim. MIHAELA BĂNICERU, chim. LUMINIȚA SIMOIU, conf. dr. ing. MARIA PLENICEANU, Universitatea din Craiova, Facultatea de Științe

vederea estimării interacțiunilor moleculare solut-solvent.

În această lucrare s-au determinat factorii de retenție, k, volumele specifice de retenție, V_g, și coeficienții de activitate la diluție infinită ai unor alcooli, esteri, compuși carbonilici, dietilacetal și *n*-alcani prin cromatografie de repartiție gaz-lichid, folosind două faze staționare de polarități diferite: Squalane (nepolară) și Carbowax 1540 (polară).

Partea experimentală

S-a lucrat pe un cromatograf de gaze de tip Carlo Erba FRACTOVAP 2450 prevăzut cu detector de ionizare în flacără. Folosind ca solvent toluenul s-a depus 25% Squalane pe Chromosorb W A W 100-120 mesh.

S-au determinat factorii de retenție, k, volumele specifice de retenție, V_g, și coeficienții de activitate la diluție infinită ai unor alcooli, esteri, compuși carbonilici, dietilacetal și *n*-alcani în următoarele condiții: dimensiuni coloană: 2 mx2 mm; temperatura coloană: 50°C; temperatura detector: 250°C; temperatura injector: 200°C; debit gaz purtător (azot): 20 ml min^{-1}; debit hidrogen: 45 ml min^{-1}; debit aer: 300 ml.min^{-1}; presiunea azotului la intrarea în coloană, *pi*: 1414 torr; presiunea azotului la ieșirea din coloană, p_e: 752 torr; masa fazei staționare din coloană: 0,5314 g; temperatura la care s-a măsurat debitul gazului purtător, T_e: 301,15 K.

Determinările pe a doua coloană umplută cu 20% Carbowax 1540/Chromosorb W A W, 80-100 mesh s-au efectuat în următoarele condiții: dimensiuni coloană: 2 mx4 mm; temperatura coloană: 80°C; temperatura detector: 250°C; temperatura injector: 200°C; debit gaz purtător (azot): 33 ml min^{-1}; debit hidrogen: 40 ml min^{-1}; debit aer: 300 ml.min^{-1}; presiunea azotului la intrare în coloană, *pi*: 1054 torr; presiunea azotului la ieșirea din coloană, p_e: 760 torr; masa fazei staționare din coloană: 0,88 g; temperatura la care s-a măsurat debitul gazului purtător, T_e: 302,15 K.

Rezultate și discuții

Datele experimentale sunt prezentate în tabelele 1 și 2. Volumele specifice de retenție V_g au fost calculate folosind ecuația propusă de Littelwood și colaboratorii [10].

$$V_g = F_{ejt'r}\frac{273,15p_e - p_{H_2O}}{T_s p_e}\frac{1}{m} \qquad (2)$$

unde:

F_e este debitul gazului purtător, ml min^{-1};

t'_r - timpul net de retenție, min;

T_e - temperatura la care s-a măsurat debitul gazului purtător, K;

p_e - presiunea gazului purtător la ieșirea din coloană, torr;

P_{H2O} - presiunea de vapori a apei la temperatura Te, torr;

m - masa fazei staționare din coloană, g;

j - factorul de compresibilitate.

Deoarece pe coloană are loc o cădere de presiune, aducerea volumului de retenție la presiunea medie a coloanei se face cu ajutorul factorului de compresibilitate j:

$$j = \frac{3\,(p_i/p_e)^2 - 1}{2\,(p_i/p_e)^3 - 1} \qquad (3)$$

unde p_i este presiunea gazului purtător la intrarea în coloană, torr.

Coeficienții de activitate la diluție infinită s-au calculat folosind ecuația:

$$\Upsilon^{\infty} = \frac{1,710^7}{V_j^o p^o M} \qquad (4)$$

Presiunile de vapori ai componenților au fost calculate folosind ecuația Antoine:

$$\ln p^o = A - B / (T+C) \qquad (5)$$

unde A,B,C sunt constante [11], iar T reprezintă temperatura coloanei (K).

În general este acceptat că peste 15% fază staționară depusă pe suport determină independența față de cantitatea de fază staționară a coeficienților de activitate [12]. În acest caz, adsorbția pe suprafața

Tabelul 1

FACTORI DE RETENȚIE *k*, VOLUME SPECIFICE DE RETENȚIE V_g ȘI COEFICIENȚI DE ACTIVITATE γ^{∞} PE SQUALANE, LA 50°C

Compuși	*k*	V_g, cm^3/g	γ^{∞}
Metanol	0,26	4,83	21,41
Etanol	0,76	14,03	13,92
i-Propanol	1,51	27,83	8,63
n-Propanol	2,88	53,12	9,52
2-Butanol	4,91	90,13	6,18
i-Butanol	5,76	106,03	8,21
n-Butanol	8,90	163,76	8,51
Acetaldehidă	0,22	4,14	5,43
Acetonă	1,21	23,31	3,39
Acetat de metil	1,75	32,20	2,42
Acetat de etil	4,03	74,29	2,16
Acetat de *i*-butil	20,7	380,88	1,94
Acetat de n-butil	27,5	506,23	2,09
Dietil acetal	14,9	274,85	2,48
Crotonaldehidă	5,6	103,50	6,58
Paracetaldehidă	20,6	380,19	-
n-Hexan	6,49	119,37	0,95
n-Heptan	16,5	305,21	1,07
n-Octan	40,8	751,87	1,22

suportului este mult diminuată sau inexistentă. De aceea s-au depus pe suport 25% Squalane și 20% Carbowax 1540.

Faza staționară - Squalane - este o hidrocarbură: 2-6-10-15-19-23 - hexametiltetracosanul, iar Carbowax-ul 1540 este polietilenglicol. Din tabelul 1 rezultă că toți compușii organici oxigenați au coeficienți de activitate la diluție infinită pe Squalane supraunitari. Dintre aceștia cele mai mari valori sunt caracteristice alcoolilor. Coeficienții de activitate a alcoolilor scad cu creșterea catenei și sunt mai mici la *izo* alcooli decât la *n*-alcooli. Compușii carbonilici și esterii au coeficienții de activitate mai mici comparativ cu cei ai alcoolilor (la același număr de atomi de carbon), iar în cazul *n*-alcanilor C_6-C_8 aceștia prezintă valori apropiate de 1 (soluție ideală).

Coeficienții de activitate Squalane scad în ordinea: alcooli, compuși carbonilici, esteri, *n*-alcani.

Considerând că interacțiunile moleculare solut-fază staționară reprezintă contribuțiile interacțiunilor grupei funcționale cu faza, precum și cele dintre grupele care formează structura de bază și

fază, se pot explica valorile mari ale coeficienților de activitate a compușilor oxigenați.

Grupele -OH, >C=O, -CH=O, -COO- sunt "excluse" din soluție deoarece Squalane-ul fiind o hidrocarbură nu formează legături de hidrogen, de orientare, sau de inducție. Singurele legături pe care această fază le poate forma cu alți compuși sunt cele de dispersie. Tăria acestor legături crește cu creșterea catenei hidrocarbonate.

În cazul izomerilor coeficienții de activitate sunt mai mici datorită efectului de ecranare a radicalilor alchil asupra grupei funcționale.

La toate aceste considerații trebuie adăugată contribuția la dizolvare a diferențelor de formă și dimensiuni dintre soluție și solvent; coeficientul atermic este întotdeauna subunitar, valoarea lui fiind cu atât mai mică cu cât diferența de dimensiuni solut-solvent este mai mare(relația Flory-Huggins) [8].

Tabelul 2

FACTORI DE RETENȚIE k, VOLUME SPECIFICE DE RETENȚIE V_g ȘI COEFICIENȚI DE ACTIVITATE γ^{∞} PE CARBOWAX , LA 80°C

Compuși	k	V_g, cm^3/g	$\gamma^{\infty}10^3$
Metanol	4,09	45,91	127,98
Etanol	4,15	58,10	234,13
i-Propanol	5,86	65,73	241,18
n-Propanol	10,63	119,17	242,49
2-Butanol	9,44	105,81	298,78
i-Butanol	13,60	159,61	283,12
n-Butanol	21,76	243,90	278,47
Acetaldehidă	1,46	16,41	-
Acetonă	3,12	34,97	196,49
Acetat de metil	3,12	34,97	199,06
Acetat de etil	4,60	51,56	257,72
Acetat de *i*-butil	10,14	113,70	440,71
Acetat de n-butil	14,77	165,62	411,18
Dietil acetal	4,60	51,56	736,24
Crotonaldehidă	13,28	142,93	197,35
Paracetaldehidă	16,05	179,97	-
n-Hexan	0,32	3,59	2878,19
n-Heptan	0,78	8,79	2935,47
n-Octan	1,88	21,07	2992,79
n-Nonan	3,34	37,39	4039,38

După cum se poate constata din valorile constantelor Mc Reynolds (371-dispersie, 639-legături de hidrogen, 453-inducție, 666-orientare, 641-donor-acceptor, 491-comportarea la ramificarea catenei [13], Carbowax-ul 1540 este o fază polară care poate forma cu soluții legături puternice. Cu toate acestea selectivitatea ei pentru compușii studiați este mică. De exemplu etanolul se suprapune cu *i*-propanolul, acetona cu acetatul de metil și acetatul de etil cu dietil acetatul.

Coeficienții de activitate la diluție infinită sunt subunitari la alcooli, esteri, aldehide, dietil acetal și sunt supraunitari la *n*-alcanii C_6-C_9 (tabelul 2). Aceștia cresc odată cu creșterea catenei și sunt mai mici la compușii cu catenă normală decât la izomerii lor. Rezultă că interacțiunile moleculare compus-fază staționară sunt mai puternice la compușii cu catenă normală și scad odată cu creșterea catenei. Alcanii normali C_6-C_9 având coeficienți de activitate cuprinși între 2,86 și 4,04 sunt slab reținuți de faza staționară și sunt eluați înaintea compușilor oxigenați putând fi astfel ușor separați de aceștia.

Pentru estimarea coeficienților de activitate la diluție infinită s-a presupus comportarea ideală a fazei gazoase.

Concluzii

În lucrare au fost determinați factorii de retenție *k*, volumele specifice de retenție V_g precum și coeficienții de activitate (o diluție infinită) ai unor alcooli, esteri, compuși carbonilici, dietilacetal și *n*-alcani.

S-a lucrat pe un cromatograf de gaze de tip Carlo Erba FRACTOVAP 2450 prevăzut cu detector de ionizare în flacără. S-au utilizat două faze staționare de polaritate diferită Squalane (nepolară) și Carbowax 1540 (polară). Valorile obținute pentru coeficienții de activitate indică faptul că în cazul alcoolilor, esterilor, aldehidelor și dietilacetalului aceștia sunt subunitari spre deosebire de *n*-alcani la care coeficienții de activitate sunt supraunitari.

Bibliografie

1. ETTRE, L.S., Chromatographia, **7**, 1974, p. 623
2. HARTKOPF, A.J., Chromatogr. Sci., **12**, 1974, p. 113
3. LOWRY, S.R., TSUGE, S., LEARY, J.J. și ISENHOUR, T.L., J. Chromatogr. Sci., **12**, 1974, p. 125
4. POOLE, S.K. și POOLE, C., J. Chromatogr., **500**, 1990, p. 339
5. MARTIRE, G. și POLLARD, L., Advances in Chromatography de Giddins, J.M. Dekker, New York, **1**, 1965, p. 335
6. LETCHER, T.M. și MOOLLAN, W.C., J. Chem. Thermodynamics, **27**, 1995, p. 867
7. NOVAK, J. și JANAK, J., Anal. Chem., **38**, 1966, p. 265
8. PASCAL, J.C., HEINTZ, M., DRUILHE, A. și LEFORT, D., Chromatographia, **7**, 1974, p. 604
9. BĂNICERU, M., RADU, S și PĂTROESCU, C., Chromatographia, **41**, 1995, p. 697
10. LITTEWOOD, A.B., PHILLIPS, C.S.G. și PRINCE, D.T., J. Chem. Soc., 1995, p. 1480
11. REID, R.C., PRAUSNITZ, J.M. și SHERWOOD, T.K., The Properties of Gases and Liquids McGraw-Hill, New York, 1977
12. PURNELL, J.H., Gas Chromatography, J. Wiley, New York, 1962, p. 419
13. Mc REYNOLDS, W.O., J. Chromatogr. Sci., **8**, 1970, p. 685

Intrat în redacție: 27 II 1996

BIOTEHNOLOGIE

MIHAI ZAMFIR

Procese metilante. IV.

CZ: 577. 1

This paper presents the structural functions of the methylative proceses during the second stage (i.e. the final one) of the acetogeninic synthesis or of the cumarine derivatives.

In this respect, for instance, four distinct structural functions, for single methylative process are determined.

The flavonol structure synthesis, as well as the interdictive function of the methylative processes against the apparance of the quinone methanic structures are also presented.

Producerea proceselor metilante, datorită practicării lor din vechime ridică problema rolului lor, care, în aceste condiții poate fi privit ca unul foarte important, odată ce face parte din categoria celor dintâi procese care au fost utilizate de către biosisteme. Deosebit de importante în cadrul diferitelor tipuri de metabolisme ternare (C,H,O) procesele metilante manifestă uneori poziții cu adevărat centrale în realizarea sau în menținerea anumitor structuri. O asemenea situație este bogat ilustrată în cadrul sintezei compușilor cumarinici, compuși, de asemenea, caracterizați și printr-o foarte pronunțată interferență cu metabolismul izoprenic (o specie de metabolism pe care, cel puți formal, o considerăm în marea sa majoritate ca aparținând metabolismului binar). Este, de asemenea, de reținut faptul că această interferență izoprenocumarinică va mai persista, însă ceva mai puțin pronunțat și în situația metabolismului flavonic, elementul izoprenic atacând în egală măsură atât componenta floroglucinică, cât și pe cea ligninică, așa cum de fapt a și fost arătat la timpul cuvenit [1]. Pentru moment însă vom reveni la prezentarea rolului proceselor metilative în cadrul metabolismului ternar al derivaților cumarinici. În acest sens vor fi prezentate și discutate un număr de structuri cumarinice, dintre care, cea mai mare parte sunt prezentate în figura 1. Compușii din figura 1 sunt în ordinea prezentării lor grafice, următorii: (I)-limetina (din uleiul eteric al fructelor de Citrus sp.); (II)-ostolul (din rădăcinile Imperatoria ostruthium, Angelica archangelica și Prangos pabularia); (III)-meranzina (din uleiul eteric de portocal și lămâi); (IV)-todaculina din Todalia aculeata și din lemnul de Xanthoxylum suberosum și flavum); (V)-aculeatina (din coaja de Todalia aculeata); (VI)-todalo-lactona (din rădăcina de Todalia aculeata și angustifolia); (VII)-alo-xantoxiletina (din coaja de Xanthoxylum americanum); (VIII)-brailină (din coaja de Flindersia brayleyana); (IX)-pongamol (din semințele de Pongamia glabra); (X)-aiapanină (din uleiul eteric de Eupatorium ayapana, Ruta montana, Artemisia dracunculus și Herniaria glabra și hirsuta); (XI)-aiapina (din frunzele de Eupatorium ayapana); (XII)-O-dimetil-esculetina (din florile și fructele de Artemisia sp.); (XIII)-izopimpinelina (din uleiul eteric de Pimpinella saxifraga și magna, Heracleum sphonidilium și lanatum și citrus sp.); (XIV)-aminol (din semințele de Ammi visnaga); (XV)-xantotoxo (din Angelica archangelica); (XVI)-xantotoxina (din uleiul eteric de Angelica archangelica, Ruta sp. și Ammi sp.); (XVII)-peucedonina (din rădăcina de Peucedaneum officinale și Prangos pabularia); (XVIII)-halfordina (din coaja de Halfordia scleroxyla) și (XIX)-sfonidina (din rădăcină de Pimpinella saxifraga și Heracleum sphonidillium, lanatum și dissectum).

Examinarea structurii compusului (I) scoate în evidență faptul că absența celor două grupe metil metoxilice (ca și deschiderea hidrolitică a ciclului lactonic) ar avea ca urmare formarea unei structuri acrilfloroglucinice. Nu este aici și acum nici cazul, nici momentul, să argumentăm faptul că o asemenea structură, cel puțin în anumite condiții, este în echilibru cu o alta însă nu trifenolică ci din contră, de tip tricetonic. Scindarea de tip retro-aldolic a legăturii simple carbon/carbon dintre unul dintre atomii grupei CO și atomul de carbon terțiar al inelului ciclohexanic nu ar face altceva decât să reconstituie compusul de tip poliacetilic prin a cărui ciclizare a debutat formarea compusului (I). Structura acestui compus ar fi $HOOC-CH_2-CO-CH_2-CO-CH_2-CH=CH-COOH$ și ea arată faptul că această sinteză este de tip SCF cu debut C_3 (adică sinteza este inițiată de o unitate malonil). Pentru a explicita acest curs al sintezei, în structura compusului (II) săgeata în formă de linie frântă separă unitățile prin a căror încatenare s-a constituit structura cumarinică. Putem, deci, admite în această situație faptul că cele două grupe metil metoxilice au un caracter interdicitv anticetonic în cadrul structurii aromatice de tip floroglucinic a nucleului la care sunt legate prin procesul alchilant al grupelor -OH fenolice. Acest proces metilant interdictiv are însă în același timp și un caracter vizibil de finisare a procesului de sinteză acetogeninică a cărui reversie o blochează prin eliminarea elementului mobil (atomul de hidrogen) care ar putea declanșa procesul. Așa cum se poate observa în exemplele care urmează există suficiente situații în care lipsește cea de a doua grupă -OH din poziția orto față de radicalul acrilic (este vorba de gruparea -OH

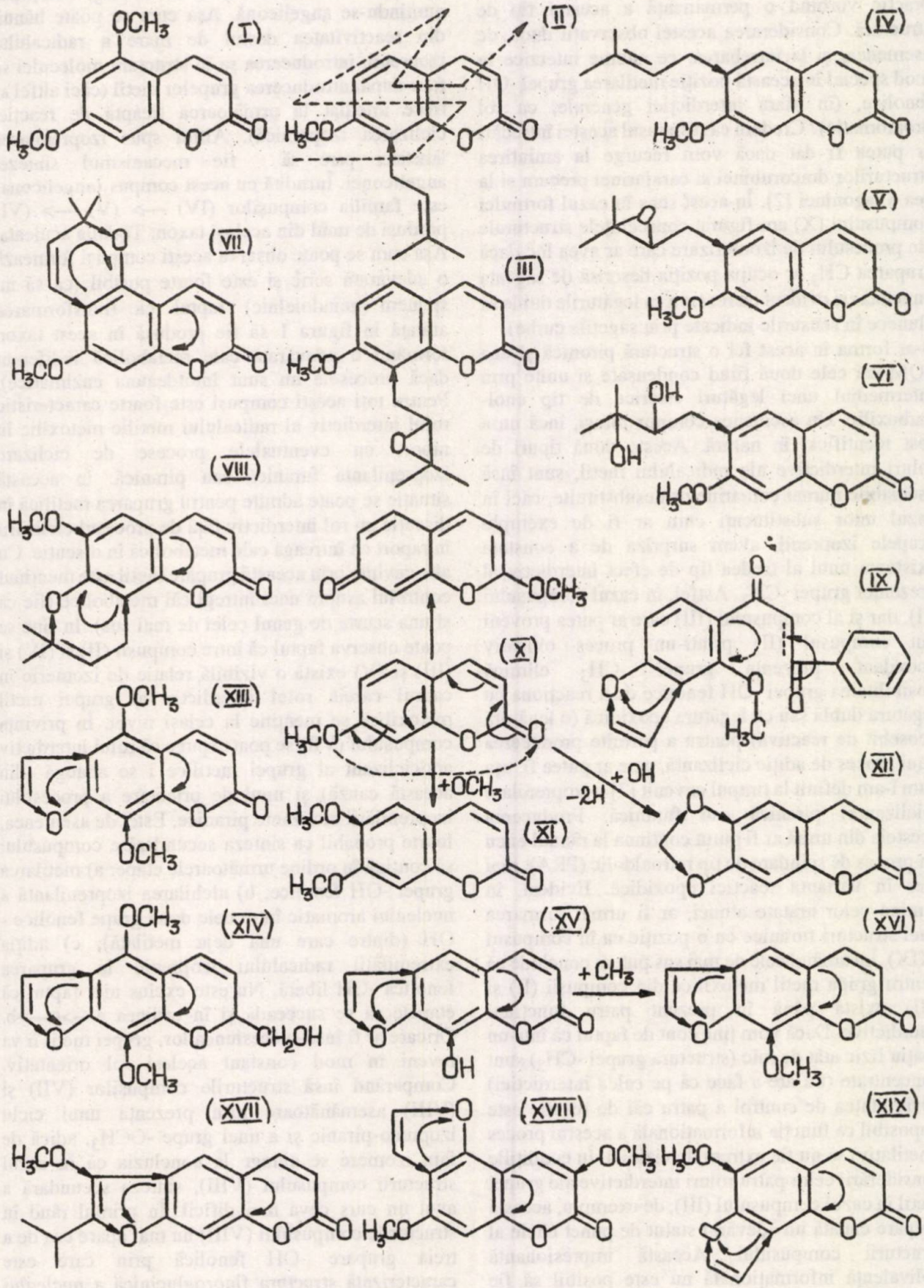

(I)
(II)
(III)
(IV)
(V)
(VI)
(VII)
(VIII)
(IX)
(X)
(XI)
(XII)
(XIII)
(XIV)
(XV)
(XVI)
(XVII)
(XVIII)
(XIX)
+OCH3
+OH
-2H
+CH3

Fig. 1.

fenolică neangajată în formarea structurii heterociclice). Putem spune că gruparea fenolică -OH din poziția para în raport cu catena acrilică este practic vorbind o permanență a acestui tip de structură. Considerarea acestei observații duce, de asemenea, și la întrebarea: ce anume interzice în mod special în această poziție metilarea grupei -OH fenolice, (în afara interdicției generale, cu rol proaromatic)? Credem că răspunsul acestei întrebări ar putea fi dat dacă vom recurge la amintirea structurilor dracorubinei și carajurinei precum și la cea a iagoninei [2]. În acest sens în cazul formulei compusului (X) am figurat consecințele structurale ale procesului de izomerizare care ar avea loc dacă gruparea CH_3 ar ocupa poziția descrisă de săgeata punctată (și evident cu rezerva ca legăturile duble să alunece în sensurile indicate prin săgețile curbe).

S-ar forma în acest fel o structură pironică și una pQM-ică cele două fiind condensate și unite prin intermediul unei legături esterice de tip enol-carboxilic. Un asemenea compus totuși, încă nu a fost identificat în natură. Aceste două tipuri de roluri interdictive ale radicalului metil, sunt însă asociabile numai cumarinelor nesubstituite, căci în cazul unor substituenți cum ar fi de exemplu grupele izoprenil, avem surpriza de a constata existența unui al treilea tip de efect interdictiv al prezenței grupei $-CH_3$. Astfel, în cazul compusului (II), dar și al compusului (III) care ar putea proveni din compusul (II) printr-un proces oxidativ epoxilant, prezența grupei $-CH_3$ elimină posibilitatea grupei -OH fenolice de a reacționa cu legătura dublă sau cu legătura epoxidică (o legătură deosebit de reactivă) pentru a permite producerea unui proces de adiție ciclizantă, care ar putea fi, așa cum l-am definit la timpul cuvenit [3] o izoprenilare (ciclizantă) piranică sau furanică. Producerea acesteia din urmă ar fi putut continua la rândul ei cu un proces de scindare de tip retroaldolic (PRA), mai ales în varianta reacției epoxidice. Evident, în lumina celor arătate atunci, ar fi urmat formarea unei structuri furanice cu o poziție ca în compusul (XIX). Însumând cele de mai sus putem conchide că pentru grupa metil metoxilică din compușii (II) și (III) există până în prezent patru funcțiuni interdictive. Dacă vom ține cont de faptul că într-un spațiu fizic atât de mic (structura grupei $-CH_3$) sunt concentrate (nu are a face că pe calea interdicției) posibilitatea de control a patru căi de reacție este imposibil ca funcția informațională a acestui proces (metilativ) să nu fie extrem de vizibilă. În condițiile considerării celor patru roluri interdictive ale grupei metil în cazul compusului (III), de exemplu, această grupare capătă un adevărat statut de punct cheie al structurii compusului. Această impresionantă polivalență informațională nu este posibil să fie considerată altfel decât un proces cu valoare evolutivă certă. De fapt în legătură cu această funcțiune interdictivă anti izoprenilo-ciclizantă facem remarca referitoare la compusul (I) că în Angelica ursina și shishindo este sintetizat compusul în care gruparea izoprenil este amplasată exact între cele două grupări $-OCH_3$, compusul numindu-se angeliconă. Așa cum se poate bănui, din reactivitatea destul de mare a radicalului izoprenil, introducerea sa în structura moleculei se face după introducerea grupelor metil (căci altfel ar trece imediat la următoarea treaptă de reacție, ciclizarea izoprenică). Altfel spus izoprenilarea limetinei pare să fie mecanismul sintezei angeliconei. Înrudită cu acest compus (angelicona) este familia compușilor (IV) —> (V) —> (VI) produși de unul din același taxon: Todalia aculeata. Așa cum se poate observa acești compuși formează o adevărată serie și este foarte posibil (ca să nu spunem neîndoielnic) faptul că transformarea arătată în figura 1 să fie produsă în acest taxon formând o adevărată cale metabolică indiferent dacă procesele nu sunt întotdeauna enzimatice). Pentru toți acești compuși este foarte caracteristic rolul interdictiv al radicalului metilic metoxilic în raport cu eventualele procese de ciclizare izoprenilantă furanică sau piranică. În această situație se poate admite pentru gruparea metilică în discuție un rol interdictiv față de procesul ciclizării în raport cu întreaga cale metabolică în discuție. Cu alte cuvinte prin această grupare metil este menținut controlul asupra unei întregi căi metabolice (fie ea și una scurtă de genul celei de mai sus). În fine se poate observa faptul că între compușii (II) și (IV) și (III) și (V) există o vizibilă relație de izomerie în cadrul căreia rolul interdictiv al grupei metil metoxilice se menține la același nivel. În privința compusului (VII) se poate spune că rolul interdictiv anticiclizant al grupei metilice i se adaugă (din această cauză) și unul de orientare a procesului izoprenilării ciclizante piranice. Este, de asemenea, foarte probabil ca sinteza secundară a compusului să conțină în ordine următoarele etape: a) metilarea grupei -OH fenolice; b) alchilarea izoprenilantă a nucleului aromatic între cele două grupe fenolice -OH (dintre care una deja metilată); c) adiția extremității radicalului izoprenic la gruparea fenolică -OH liberă. Nu este exclus nici faptul că etapele să se succeadă și în ordinea a—>c—>b. Oricare ar fi însă succesiunea lor, grupei metil îi va reveni în mod constant același rol orientativ. Comparând însă structurile compușilor (VII) și (VIII) asemănătoare prin prezența unui ciclu izopreno-piranic și a unei grupe $-OCH_3$, adică de fapt izomere se ajunge la concluzia că în cazul structurii compusului (VIII), sinteza secundară a avut un curs ceva mai dificil. În primul rând în structurile compusului (VIII) nu mai apare cea de a treia grupare -OH fenolică prin care este caracterizată structura fluoroglucinică a nucleului benzenic. Acest fapt angajează concluzia dispariției sale pe calea avansării în sensul proceselor caracteristice spirei Lynen. După această etapă a urmat introducerea unei grupe -OH în poziția orto

față de cea liberă și totodată în poziția para față de cea angajată în realizarea structurii lactonice. Introducerea unei asemenea grupe -OH atrăgând după sine apariția unui potențial ortochinogen, singura posibilitate a eliminării sale (a potențialului) a rămas realizarea unui proces metilant. După anularea acestei posibilități de reacție a survenit izoprenilarea nucleară (sau poate la gruparea fenolică -OH liberă) căreia apoi i s-a succedat ciclizarea piranică. Procesul metilant (și metoxilant) a determinat în această situație orientarea izoprenilării și totodată și formarea ciclului piranoprenic). După cum se observă pentru compusul (VIII) cursul sintezei secundare este mult mai puțin simplu decât pentru compusul (VII). În ambele situații însă ar putea exista o deschidere a ciclului cu formarea unei grupe -OH fenolice libere și cu apariția unei structuri dienice izopentanice (izo penta dienice de tapt). Eliminarea grupei -OH fenolice astfel formate, împreună cu unul dintre atomii de hidrogen marginali ai noii legături duble sub forma unei molecule de apă, ar putea duce la formarea unei structuri metil naftalinice condensate cu un heterociclu piranic. În absența unui asemenea proces însă, ambii compuși, adică (VII) și (VIII) vor conține legate la același nucleu benzenic (i.e. la nucleul floroglucinic) două nuclee piranice între care va exista o singură diferență. În inelul izoprenic pe unul și același atom de carbon se vor descărca efectele foarte puternic respingătoare de electroni ale celor două grupe metil. În celălalt inel piranic asupra aceluiași atom de carbon se va exercita efectul atrăgător de electroni foarte puternic, al atomului de oxigen. În ambele situații însă închiderea celor două cicluri piranice se face în același sens (așa cum am arătat prin săgețile semicirculare interioare celor două structuri piranice). Există însă și situații în care se ajunge la gradul de piranizare maximă (adică 3) al structurii floroglucinice, așa cum se va observa mai departe. O situație, de asemenea, deosebit de interesantă din punctul de vedere al procesului metilativ o reprezintă și structura compusului (IX) un compus în care sinteza primară depășește limita cumarinică prin continuarea cu încă trei unități acetilice care, toate trei ating același nivel de reducere și ajung să închidă un ciclu benzenic. Se formează cu alte cuvinte o structură preflavonică în care componenta ligninică se găsește în gradul zero de evoluție. Pentru acest compus este de remarcat poziția cheie a grupei metil metoxilice. În primul rând este interesant faptul că este vorba de gruparea fenolică -OH a primei unități prin care se începe sinteza acetogeninică astfel încât nu ar putea fi exclusă nici posibilitatea ca unitatea de început a sintezei să fie chiar H_3C-OOC-CH_2-CO-S-CoA. Indiferent însă dacă gruparea provine din această etapă sau din cea de după închiderea ciclului benzenic se manifestă un rol de orientare pentru procesul de ciclizare izopreno-furanică (aceasta continuând cu un proces de scindare de tip retroaldolic). Această grupare - CH_3 însă mai cumulează și rolul interdictiv antiflavonic, deoarece așa cum se observă din formula compusului gruparea CO adiacentă nucleului benzenic se poate enoliza sau chiar poate avea loc un proces deshidratant cu formare de legătură triplă. La o asemenea legătură triplă adiția grupei fenolice -OH blocată de procesul metilant, ar fi putut duce în condiții foarte lejere la formarea structurii flavonice. Același rezultat s-ar fi obținut și prin eliminarea apei dintre gruparea -OH fenolică (blocată de gruparea -CH_3) și gruparea -OH cetoenolică formată prin enolizarea grupei cetonice adiacente nucleului benzenic. După cum se observă ambele posibilități sunt eliminate drastic tocmai prin prezența acestei grupe -CH_3 metoxilice. Rolul de a orienta alchilarea izoprenilantă, pe care îl exercită această grupare poate fi completat și cu acela interdictiv față de închiderea unui ciclu izoprenic chiar pe seama grupării fenolice -OH metilate. Să observăm, în treacăt, și faptul că orientarea închiderii ciclului furanic spre cea de a doua grupă -OH fenolică are ca efect menținerea aceluiași sens de ciclizare heterociclică, în eventualitatea că ciclul benz-γ - piranic ar putea să fie închis prin demetilarea grupării -OH metoxilice (a se vedea săgețile din formulă). Există însă și compușii în care prezența grupei -CH_3 este mai modestă, așa cum este în cazul compusului (X) pe care l-am folosit pentru a ilustra rolul interdictiv al grupei -CH_3 față de formarea unui sistem pQM-ic la a cărui structură ar participa și o grupare enol-carboxilică (evident în forma esterică). Așa cum spuneam în acel context, grupei metil îi revine rolul general de a consolida structura benzenică a nucleului floroglucinic prin eliminarea formei cetonice. Revenim asupra acestui fapt pentru a analiza alternativa sintetică. Metilarea fiind prin urmare, prin caracterul său interdictiv, o manevră sintetică de stabilizare a structurii aromatice urmează că soluția problemei (adică instalarea definitivă a stării aromatice) ar fi eliminarea grupei -OH fenolice nu doar funcțională (așa cum se face prin metilare) ci chiar fizică, adică totală, și înlocuirea ei printr-un atom de H. Un asemenea proces este în fond un proces reductiv și absența lui nu face altceva decât să dovedească o anumită creștere generală a caracterului oxidant al metabolismului. Sau în alți termeni ar fi vorba de faptul că cea de a doua reacție a spirei Lynen adică reducerea grupei carbonilice la alcoolul secundar corespunzător nu mai are loc dintr-un motiv sau altul. În această situație suntem îndreptățiți să constatăm că, din perspectiva sintezei acetogeninice, procesul metilativ substituie de o anumită manieră (funcțională), procesul reducerii grupelor CO, el fiind prin urmare alternativa continuării procesului Lynen. Acest fapt prezintă însă și avantajul că în aceeași structură coexistă atât posibilitățile unei structuri benzenice, cât și ale uneia ciclohexanice sub arbitrajul

unei grupe foarte uşor de manevrat şi, în fond, nu imposibil de eliminat. Iată deci că în acest fel gruparea $-CH_3$ devine un fel de lacăt al unui anumit fel de structură, pe care îl poate însă deschide la nevoie procesul enzimatic adecvat. Faptul impune concluzia importanţei deosebite a unui asemenea proces enzimatic şi pe cale de consecinţă rolul informaţional al producerii unui asemenea eveniment care trebuie să fie el însuşi obiectul unui control metabolic deosebit de riguros. Un fapt interesant, care de altfel a fost întâlnit şi la compusul (VIII), îl constituie apariţia în structura compusului (XI) a unei grupe $-OCH_3$ suplimentare (şi neacetogeninice) în raport cu compusul (X) despre care tocmai am discutat. Am făcut această raportare a compusului (XI) la compusul (X) nu doar în temeiul logic al asemănării structurale ci şi, mai ales, în temeiul natural al originii comune a acestor doi compuşi, ambii sintetizaţi de unul şi acelaşi taxon (i.e. Artemisia dracunculus). În aceste condiţii afirmaţia noastră că molecula compusului (XI) ar putea fi sintetizată pornindu-se de la cea a compusului (X) nu poate avea un alt statut decât acela al unei deducţii logice. Este în consecinţă normal ca sinteza compusului (XI) să fie considerată a fi, începând cu un proces hidroxilant, în poziţia orto faţă de gruparea $-OCH_3$ deja existentă, căruia să-i urmeze apoi un proces metilant. Căci nu credem în posibilitatea grefării directe a grupei $-OCH_3$ (aşa cum nu se întâmplă în cazul concret al compuşilor (XV) şi (XVI) unde întâi apare gruparea -OH fenolică şi apoi gruparea $-CH_3$ o alchilează pe aceasta). Faţă de acest adaos structural constatăm că în cadrul noii grupe metoxil, gruparea metilică deţine exclusiv un rol interdictiv anti orto chinonic, în timp ce în cazul grupării metoxil originare (de natură acetogeninică), gruparea metil deţine rol: pro benzenic anti pQM-ic şi în fine anti orto para benzo chinonic. Toate aceste trei roluri vor fi însă deţinute în cazul compusului (XII) de una şi aceeaşi grupare, tot de tipul C_1 şi anume gruparea $-CH_2-$ prin care molecula compusului se îmbogăţeşte cu o nouă structură heterociclină (penta heterociclică diheteroatomică şi cel puţin formal, formaldehidică). În privinţa sintezei secundare a acestui compus este foarte probabil că după introducerea celei de a doua grupe -OH fenolice, aceasta să fi fost imediat alchilată de gruparea metil care deja substituia prima grupă -OH fenolică (şi anume pe cea de origine acetogeninică). Această presupunere se sprijină pe faptul că ambii compuşi (X) şi (XI), au fost izolaţi din acelaşi taxon (Eupatorium ayapana). Procesul metilenizării însă este foarte probabil că este un proces oxidativ în raport cu gruparea $-CH_3$ (care din derivat al CH_3-OH devine $-CH_2-$ adică derivat al CH_2O). Acest fapt este pe deplin concordant cu caracterul general oxidativ al procesului care introduce în moleculă noua grupare -OH fenolică. În fine, însă nu în ultimul rând, grupa compuşilor furano-cumarinici prezintă şi ea un număr impresionant de procese metilative a căror semnificaţie deosebit de interesantă urmează să fie prezentată în cele ce urmează. Un prim compus din această categorie, compusul (XIII) este beneficiarul unei sinteze secundare deosebit de abundente şi a cărei secvenţă vom încerca să o stabilim. Înainte de a dezbate cronologia proceselor componente ale secvenţei secundare să facem observaţia despre compusul (XII), că este ca şi compusul (I), (XIV) şi (XVIII), un compus cu structură floroglucinică integrală spre deosebire de toţi ceilalţi compuşi prezentaţi în figura 1 cărora le lipseşte cea de a treia grupă fenolică -OH, adică cea de a doua poziţie orto faţă de radicalul acrilic (cel care o esterifică pe prima). Pentru compusul (XIII) primul proces al sintezei secundare va fi metilarea grupei -OH fenolice aflate în poziţia orto faţă de radicalul acrilic. Va urma apoi introducerea în poziţia para faţă de această grupă a unei noi grupe -OH fenolice. Odată cu aceasta în moleculă va apare un potenţial orto chinogen, pentru a cărui anulare gruparea nou introdusă va fi imediat metilată. În acest fel, prin formarea acestei grupe $-OCH_3$ procesul izoprenilării nucleare va fi obligat să se producă în poziţia para faţă de gruparea -OH fenolică angajată în realizarea legăturii esterice. În fine, după acest proces va urma ciclizarea izoprenică furanică şi apoi eliminarea unităţii C_3 printr-un PRA, aşa cum s-a arătat la vremea cuvenită [4]. În această etapă, finală, a sintezei se poate observa faptul că prima grupare $-CH_3$ are un efect interdictiv anticetonic (deci probenzenic) şi unul special, anti-para benzochinonic în timp ce gruparea metilică introdusă odată cu noua grupare -OH fenolică (şi din acest motiv reprezentată ca legându-se de ciclul benzenic printr-o săgeată) nu are aceeaşi funcţiuni pro benzenică, dar are şi o funcţiune anti para benzochinonică ca şi una anti orto chinonică (mai ales dacă ţinem seama de faptul că legătura esterică prin care se închide heterociclul este uşor accesibilă scindării hidrolitice, după cum tot cu uşurinţă se şi formează). Se constată pentru acest compus ca şi pentru compuşii: (XIV), (XV), (XVI) şi (XVII) o structură în care cele două heterocicluri sunt închise în sensuri contrare (aşa cum se poate constata din formulele lor, în care au fost înscrise săgeţi semicirculare prin care se descriu sensurile de închidere a ciclurilor). Aceleaşi consideraţii expuse pentru compusul (XIII) sunt valabile şi pentru compusul (XIV) la care însă apare un element structural suplimentar, adică gruparea hidroximetilică finală care este exterioară ciclului piranic. Acest fapt este interpretat drept o veritabilă operaţie sintetică piranică a biosistemului şi totodată acelaşi fel de opţie (sintetică) însă antinaftalinică (deoarece atomul de carbon al grupei hidroximetil ar fi putut participa la închiderea unui nou ciclu benzenic şi deci la formarea unei structuri naftalinice). Următoarea pereche de compuşi, adică (XV) şi (XVI) a fost introdusă în această prezentare pentru a exemplifica faptul că, de obicei, în cursul sintezei, în structura unui anumit compus este introdusă mai întâi o grupare -OH

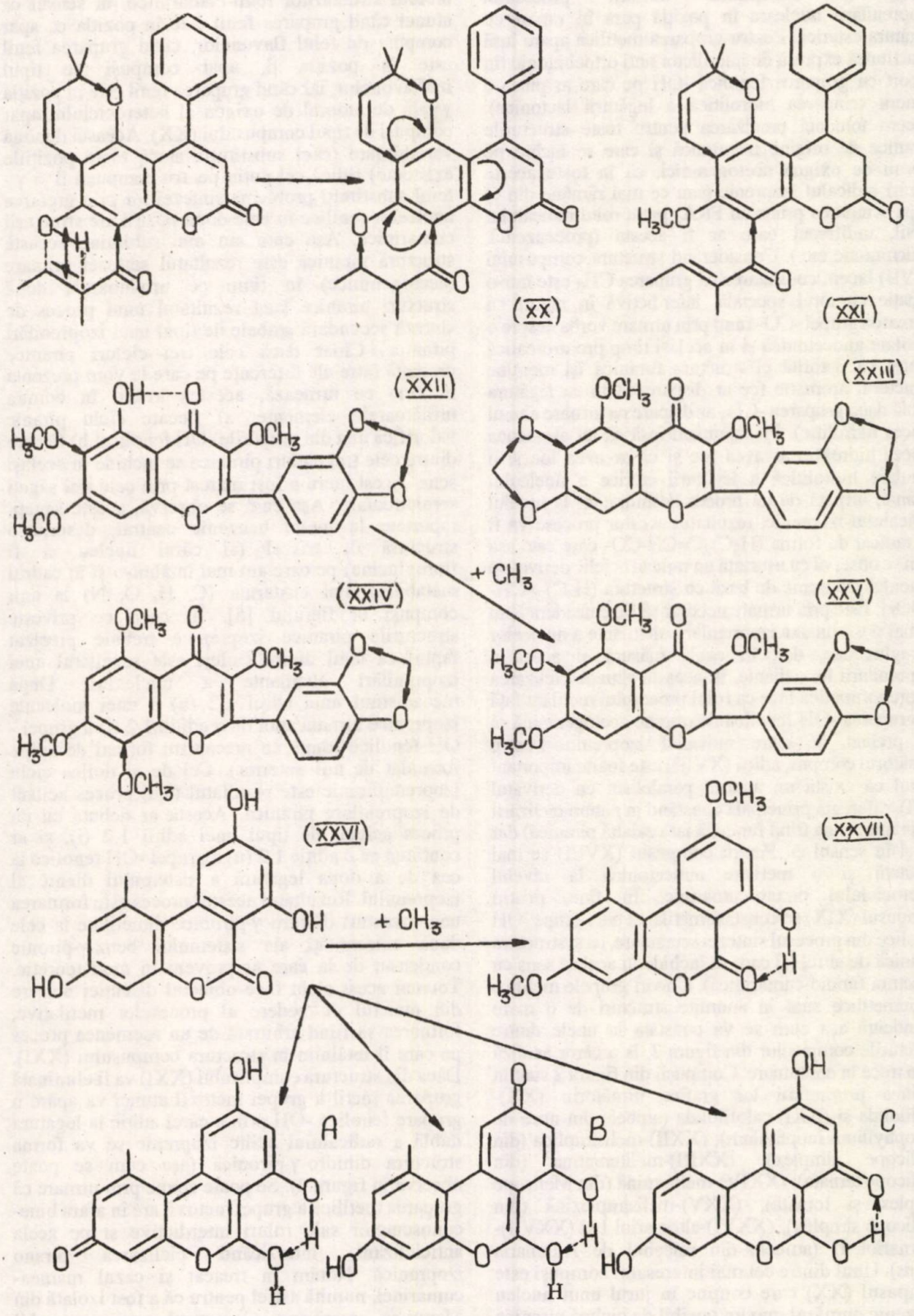


Fig. 2.

fenolică, după care aceasta este metilată. Pentru noua grupare oxidrilică (şi apoi metoxilică) pare ca primordială funcţiunea dirijării procesului izoprenilării nucleare în poziţia para în raport cu legătura esterică. Pentru gruparea metilică apare însă funcţiunea expresă de interdictor anti ortochinonic (în raport cu gruparea fenolică -OH pe care ar putea-o genera scindarea hidrolitieă a legăturii lactonice). Facem totodată precizarea pentru toate structurile piranice de origine izoprenică şi care se închid pe atomii de oxigen acetogeninici, că în toate aceste cazuri radicalul izoprenic (sau ce mai rămâne din el după scindarea printr-un PRA) preia rolul radicalului metil, indiferent care ar fi acesta (probenzenci, antichinonic etc.). Considerând structura compusului (XVII) facem constatarea că gruparea CH_3 este într-o situaţie cu totul specială, interdictivă în raport cu formarea grupei -CO- fiind prin urmare vorba despre o metilare anticetonică şi în acelaşi timp pro aromatică pentru că datorită ei structura furanică îşi menţine caracterul aromatic (ce ar dispare odată cu legătura dublă dacă gruparea -CH_3 ar dispare ca urmare a unui proces hidrolitic). Presupunând însă că un asemenea proces hidrolitic ar avea loc şi că ar avea loc şi o scindare hidrolitică a legăturii eterice a nucleului furanic, urmată de un proces deshidratant la nivelul radicalului izoprenic, rezultatul acestor procese va fi un radical de forma $(H_3C)_2C$=CH-CO- care este aşa cum se observă cu uşurinţă un radical aciclic derivat de la acidul izoprenic de bază cu structura $(H_3C)_2$=CH-COOH. Este prin urmare necesar să fie considerată nu numai posibilitatea izoprenilării alchilante a nucleelor floroglucinice, dar, în egală măsură şi aceea a izoprenilării lor acilante. În această situaţie ciclizarea izoprenofuranică face ca rolul procesului metilant faţă de gruparea -OH fenolică de origine acetogeninică să fie preluat de către radicalul izoprenic. Pentru următorul compus, adică (XVIII) este foarte important faptul că există un anumit paralelism cu derivatul (VII), diferenţa principală constând în natura ciclizării izoprenice (una fiind furanică iar cealaltă piranică) dar nu şi în sensul ei. Pentru compusul (XVIII) se mai constată şi o metilare anticetonică la nivelul heterociclului pirano-cumarinic. În fine, pentru compusul (XIX) se constată metilarea unei grupe -OH fenolice din procesul sintezei secundare, ca şi structura furanică de altfel (şi care se închide în acelaşi sens cu structura furano-cumarinică). Uneori grupele metilice şi nemetilice sunt în anumite structuri de o mare abundenţă aşa cum se va constata la unele dintre structurile compuşilor din figura 2, la a căror analiză vom trece în continuare. Compuşii din figura 2 sunt în ordinea prezentării lor grafice următorii: (XX)-inofilolida şi (XXI)-calofilolida (ambele din nuca de Calophyllium inophyllum); (XXII)-melisimplina (din Melicope simplex); (XXIII)-meliterantina (din Melicope ternata); (XXIV)-meliternină (din Melicope simplex şi ternata); (XXV)-melisimplexină (din Melicope simplex); (XXVI)-alternariol I şi (XXVII)-alternariol II (ambele din miceliul de Alternaria tenius). Unul dintre cei mai interesanţi compuşi este compusul (XX) care conţine în jurul unui nucleu benzenic numărul maxim posibil de cicluri piranice alterne. Dintre acestea unul este un ciclu piranic de tip cumarinic şi care are în poziţia, să zicem, para faţă de atomul de oxigen furanic o grupare fenil. În legătură cu acest fapt semnalăm că această situaţie (care se mai întâlneşte şi la alţi compuşi) întregeşte tabloul structurilor fenil-cumarinice, în sensul că atunci când gruparea fenil este în poziţia α, apar compuşi de felul flavonelor, când gruparea fenil este în poziţia β, apar- compuşi de tipul izoflavonelor, iar când gruparea fenil este în poziţia γ faţă de atomul de oxigen al heterociclului apar compuşi de tipul compusului (XX). Această deplină variabilitate (căci substituţia atacă toate poziţiile existente) ridică cel puţin pentru compuşii β şi γ - fenil substituiţi problema sintezei lor prin grefarea nucleelor fenilice în cele două poziţii ale structurii cumarinice. Aşa cum am mai subliniat, această structură piranică este rezultatul sintezei primare (acetogeninice) în timp ce următoarele două structuri piranice sunt rezultatul unui proces de sinteză secundară ambele de tipul unei izoprenilări piranice. Chiar dacă cele trei cicluri piranice prezintă între ele diferenţe pe care le vom prezenta în cele ce urmează, acestea având în comun următoarele elemente: a) fiecare ciclu piranic valorifică una din grupările -OH fenolice; b) fiecare dintre cele trei cicluri piranice se închide în acelaşi sens. Acest lucru a fost marcat prin cele trei săgeţi semicirculare. Aşa cum se observă, aceste săgeţi, raportate la inelul benzenic central, descriu o structură de triscel (al cărui nucleu ar fi floroglucina) pe care am mai întâlnit-o şi în cadrul metabolismului cuaternar (C, H, O, N) la unii compuşi ai fierului [5]. În ceea ce priveşte structurile piranice izoprenice trebuie precizat faptul că unul dintre cicluri este rezultatul unei izoprenilări alchilante a nucleului. După mecanismul unei adiţii 1,2 (n) a unei molecule izoprenice urmată apoi de o adiţie 1,2 (i) a grupei -OH fenolice (după un mecanism formal de adiţie formulat de noi anterior). Cel de al doilea ciclu izoprenopiranic este rezultatul unui proces acilant de izoprenilare piranică. Acesta ar debuta cu un proces acilant de tipul unei adiţii 1,2 (i), şi ar continua cu o adiţie 1,2 (n) a grupei -OH fenolice la cea de a doua legătură a sistemului dienic al izoprenului. Rezultatul acestui proces este formarea unei structuri dihidro γ-pironice dimetilate la cele două extremităţi ale sistemului benz-γ-pironic condensat de la care ar proveni în mod teoretic. Tocmai acest ciclu face obiectul discuţiei noastre din punctul de vedere al proceselor metilative, formarea sa fiind arbitrată de un asemenea proces pe care îl întâlnim în structura compusului (XXI). Dacă din structura compusului (XXI) va fi eliminată gruparea metil a grupei metoxil atunci va apare o grupare fenolică -OH prin a cărei adiţie la legătura dublă a radicalului acilic izoprenic se va forma structura dihidro-γ-pironică (aşa cum se poate observa în figura 2). Se poate spune prin urmare că gruparea metilică a grupei metoxil are în afara bine-cunoscutelor sale roluri interdictive şi pe acela anticiclizant, interzicând ciclizarea pirano izoprenică. Notăm în treacăt şi cazul mamea-cumarinei, numită astfel pentru că a fost izolată din Mammea americana. Compusul este remarcabil deoarece în privinţa celor două tipuri de izoprenilare prezintă un adevărat "situs inversus" faţă de compuşii (XX) şi (XXI). Compusul are

aceeași structură γ-fenil cumarinică și nucleu floroglucinic în gradul III de evoluție, dar având izoprenilarea alchilantă în poziția orto față de atomul de oxigen lactonic (această izoprenilare fiind și ciclizantă) iar între cele două poziții -OH fenolice (dintre care una cuprinsă în ciclul izopreno-piranic) se găsește cea de a doua izoprenilare, însă de data aceasta acilantă. Spre deosebire de acilarea izoprenică a compușilor (XXI) și (XXII) aceasta se face prin extremitatea neramificată a structurii izoprenice. Trecând la analiza structurii compușilor produși de Melicope ternata și simplex, respectiv compușii (XXII), (XXIII), (XXIV) și (XXV) se vor observa un număr de elemente comune: A. Toți sunt metil flavonoli, deci compuși în care gruparea metil acționează interdictiv împotriva revenirii grupei cetoenolice la structura sa cetonică. De asemenea aceeași grupare $-CH_3$ acționează interdictiv împotriva stabilirii unei L_H cu gruparea CO γ-pironică a structurii flavonice. B. Toți compușii conțin componenta ligninică în gradul II de evoluție fapt care atrage după sine apariția unui potențial ortochinogen. Acest potențial este anulat în toate situațiile printr-o grupare metilenică $-CH_2-$, adică, așa cum spuneam printr-o rezolvare formaldehidică. C. Toți compușii au structură floroglucinică în gradul III de evoluție (adică au toate cele trei grupe -OH fenolice ale floroglucinei). În cazul compusului (XXII) prin apariția grupei $-OCH_3$ secundare (marcată prin săgeată) gruparea metil a grupei metoxil originare cumulează și rolul interdictiv anti orto chinonic (la fel cu gruparea metil a grupei metoxil secundare). După cum se poate observa, printr-un proces metilant atribuit metabolismului taxonului (Melicope simplex) compusul (XXII) devine compusul (XXV) în care gruparea metil nou introdusă va avea și funcție interdictivă anti L_H (în afara funcției sale interdictive de bază - aceea de a menține structura benzanică prin intermediul blocării apariției celei ciclohexanice). Ca un caz de manifestare a specificității metabolice de specie notăm compusul (XXV) (dar și pe aceea anti orto chinogenică) produs de Melicope simplex în care potențialul ortochinogen este anulat în mod exclusiv numai prin grupe $-CH_3$, în timp ce în cazul compusului (XXIII) anularea potențialului orto chinogen se face prin funcția interdictivă a radicalilor $-CH_3$ și $-CH_2-$. Față de cei trei compuși prezentați, în cazul în care grupările -OH fenolice se succed în mod continuu (încât absența alchilării lor ar fi putut genera o structură tip "coroană" prin formarea unor cicluri chelatice datorită stabilirii succesive, în consens, a unui număr de trei L_H) în cazul compusului (XXIV) sintetizat și de Melicope simplex dar și de Melicope ternata se constată existența și a celuilalt amplasament al unei a treia grupe metoxil la structura componentei floroglucinice. Prin apariția acestei grupe metoxi grupa sa metilică manifestă un caracter interdictiv în același timp și anti orto și anti para chinogeninic, iar cele două grupe metilice ale celor două grupe -OH fenolice primare își adaugă fiecare și funcție antichinogenă (una para, alta orto, în funcție de poziția sa în raport cu nou venita grupă metoxil). În fine cazul celor doi alternarioli (I și II) respectiv (XXVI) și (XXVII) furnizează un exemplu destul de transparent de metilare interdictivă anti pQM-ică, formele A și B fiind imposibil să se formeze în condițiile proceselor metilante care duc la structura alternariolului II compusul (XXVII). Numai formarea structurii C pare să nu fie restrânsă de procesul metilativ al sintezei alternariolului II. Și nu ar fi exclus ca datorită ciclului chelatic închis de L_H, alternariolul II să se poată prezenta și în forma C. Dacă logica metilării ar fi fost blocarea reversiei procesului spre structurile saturate, atunci nici a treia grupare -OH fenolică nu ar fi trebuit să rămână nemetilată.

Bibliografie

1. ZAMFIR, M., Rev. Chim., (București), **44** nr. 12, 1993, p. 1088
2. ZAMFIR, M., Rev. Chim., (București), **46** nr. 1, 1995, p. 94
3. ZAMFIR, M., Rev. Chim., (București), **46** nr. 10, 1995, p. 948
4. ZAMFIR, M., Rev. Chim., (București), **46** nr. 12, 1995, p. 1136
5. ZAMFIR, M., Rev. Chim., (București), **46** nr. 5, 1993, p. 482

Cele 12 numere ale Revistei de Chimie pe anul 1997 au fost editate cu sprijinul Ministerului Cercetării și Tehnologiei

REVISTA DE CHIMIE

Redacția CHIMINFORM DATA S.A., București, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202
telefon: 637 25 93 sau 637 65 00 int. 16
cont virament 401440101, B.C.R., Filiala Plevnei, București,
cont valută 472.101.600.680, B.C. R., Filiala sector VI
cod fiscal 434 344

Corectura: Amelia Constantinescu
Tehnoredactare computerizată : Monica Băluță

Editare : CHIMINFORM DATA S.A.

CONFERINŢA DE CHIMIE ŞI INGINERIE CHIMICĂ

organizată de Facultatea de Chimie Industrială din Universitatea "POLITEHNICA" din Bucureşti în perioada:
16 - 18 octombrie 1997

SECŢIILE CONFERINŢEI

1. Chimie anorganică
2. Chimie organică şi biochimie
3. Chimie fizică
4. Chimie analitică şi control de calitate
5. Inginerie chimică şi biochimică
6. Tehnologie chimică anorganică
7. Protecţia mediului
8. Ştiinţa şi ingineria materialelor oxidice
9. Tehnologie chimică organică, coloranţi, petrochimie şi carbochimie
10. Chimia şi tehnologia compuşilor macromoleculari
11. Procese electochimice şi coroziune
12. Managementul industriei chimice şi de materiale

PROGRAMUL CONFERINŢEI

Programul conferinţei va cuprinde:

- conferinţe (pe secţii sau în plen)
- comunicări pe secţii
- postere
- expoziţii ale sponsorilor

LOCUL DE DESFĂŞURARE

Facultatea de Chimie Industrială din Bucureşti, str. Gh. Polizu, nr.1, sector 1, cod 78126, telefon şi fax 01 - 311 17 96

AMCO S.A.
Ghimbav

Societate specializată în fabricarea ambalajelor din carton ondulat

CEA MAI BUNĂ ALEGERE!

TIPOGRAFIA AMCO-SA vă stă la dispoziție cu următoarele servicii:

❒ Tipărire de:

- *etichete*
- *cărți de vizită*
- *invitații*
- *formulare de orice fel*
- *antete*
- *șervețele de masă*

CALITATE, PROMPTITUDINE, PREȚURI ACCESIBILE

Relații suplimentare se pot obține la sediul AMCO -SA Ghimbav, Jud Brașov
Str. Făgărașului Nr, 46
tel. 40-068-150766 ; 150772 ; 150722
fax. 40-068-150722 ;
fax. 40-068-152476 ;

AMCO S.A.
Ghimbav

Societate specializată în fabricarea ambalajelor din carton ondulat

AMBALAJUL VINDE PRODUSUL!

❒ Doriți:

- *să vă asigurați succesul economic și competitivitatea?*
- *să câștigați avantaj față de concurență?*
- *să vă faceți cunoscute produsele?*
- *să ajungă produsele la destinație în siguranță ?*

Apelați la serviciile

SOCIETĂȚII COMERCIALE „AMCO "- S.A. Ghimbav; Jud. Brașov, care:

- *produce carton ondulat sul, în două straturi*
- *produce ambalaje din carton ondulat în 3 și 5 straturi, în funcție de greutatea produselor, pentru manipulare și transport*
- *produce ambalaje din carton ondulat cu microondule, tipărite sau netipărite, care oferă siguranță și publicitate produselor dumneavoastră*

BINE AMBALAT = REPEDE VÂNDUT

Adresa noastră este:
Str. Făgărașului Nr. 46 - 2251- Ghimbav, Jud Brașov
tel. 40-068-150766 ; 150772 ; 15072.
fax. 40-068-150722 ;
fax. 40-068-152476 ;

ÎN ATENȚIA DUMNEAVOASTRĂ

S.C. HOMEOTERAPIE FITOTERAPIE GALENICE S.A.

Str. Intrarea Serelor nr. 2A, sector 4, București
TEL.: 6365904-6363135-3122022
TEL.: 6181434 FAX: 6752808

Vă recomandă noul său produs:

❖ *REDIGEST* ❖

exclusiv natural, conținând armurariu și cuticulă de pipotă, desăvârșit complement alimentar la hrana noastră zilnică, substituent polienzimatic, indicat în:

- **gastrite, duodenite, colite, colicistite;**
- **ulcer gastroduodenal;**
- **tulburări litiazice biliare și renale;**
- **hepatite, ciroze, stări inflamatorii ale ficatului;**
- **alimentații necorespunzătoare;**
- **suferințe și disconfort asociate cu aciditate, acreală sau gust metalic, arsuri, dureri abdominale, balonări, crampe, diaree, constipație, alergii alimentare.**

LEVĂNTICA

I. Principii active - activitate farmaceutică

Levănțica sau lavanda, având denumirea științifică "Lavandula angustifolia officinalis" sau vera, este un semiarbust peren din familia Lamiaceae sau Labiatae.

Originară din sud-vestul Europei, ea se cultivă în România de aproximativ 50 de ani în scopuri industriale, îndeosebi cosmetice, farmaceutice și alimentare.

Se recoltează inflorescențele, Flores Lavandulae, care prezintă un miros caracteristic plăcut, de altfel prezent în toată partea aeriană a plantei [1,2].

Numeroasele acțiuni terapeutice menționate pentru levănțică și anume: sedativă la nivelul sistemului nervos central, coleretică, diuretică, antiinflamatoare, antimicrobiană, antifungică, repelentă insecticidă, vermifugă, hipotensivă și antispastică, antioxidantă ca și cea de stimulare a creșterii părului, sunt rezultatul multor principii active existente.

Diferite metode de investigare a structurii principiilor active, de determinare cantitativă a acestora, au făcut obiectul a numeroase studii, procedeele cromatografice, cromatografia de gaze, cea de înaltă performanță și chiar cromatografia de strat subțire fiind printre cele mai des utilizate [3-6]. La aceste procedee se adaugă și tehnici spectrofotometrice [7] de diferite tipuri.

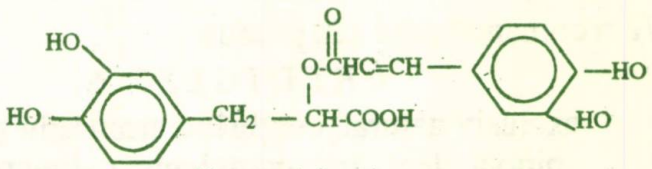
Florile de levănțică conțin un ulei volatil cu conținut variabil, dependent de specia de plantă și modul de condiționare, acesta reprezentând componentul principal al multitudinii de principii active. Cunoscut sub denumirea științifică de Aeterolum Lavandulae, el este conținut în proporție de ~0,8% în planta verde și 1,5-3% în cea uscată. Obținut prin antrenare cu vapori de apă [2] sau mai recent prin extracții cu lichide supercritice (8), uleiul volatil de lavandă conține peste 120 principii active printre care terpenele și derivații terpenici diferiți, α și β pinenul, camfenul sabinenul, mircenul, limonenul, eucaliptolul, terperiolenul ocupând un loc important.

Principalul component este un alcool terpenic linalolul, liber sau esterificat, sub formă de acetat de linalil sau alți esteri, fiind conținut în proporție de 40-60%, în uleiul volatil și imprimând mirosul caracteristic de lavandă. Buchetul este însă format și din geraniol, eucaliptol, alături de esteri alifatici, acetați caproați, butirați și tiglați.

Uleiul volatil de levănțică are o largă utilizare. S-a arătat că uleiul volatil are proprietatea de a regla starea de excitabilitate a unor receptori interni, ceea ce duce la normalizarea funcției cardiace. De aceea

este utilizat în tratamentul unor afecţiuni cardiace cu substrat nervos. Ca mecanism al acestei acţiuni se presupune că uleiul determină anestezia receptorilor de reglare a presiunii şi dilatarea capilarelor existente în joncţiunea carotidă plexcarotidian, ceea ce duce la creşterea nivelului de excitabilitate a cordului. Acestea au ca efect o dilatare periferică cu diminuarea stazei sanguine, mărindu-se astfel cantitatea de sânge circulant.

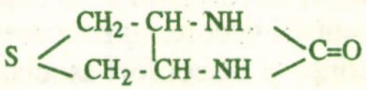
Florile de levănţică au acţiune sedativă la nivel central, antispastică, coleretică, acidul rosmarinic (o depsidă formată prin esterificarea acidului α-hidroxidehidrocafeic cu acid cafeic) fiind un principiu activ determinant al acestor acţiuni.



acid rosmarinic

Alături de acesta, numeroase flavone, de fenoli şi acizi fenolici, conferă preparatelor din levănţică proprietăţi antiinflamatoare, antimicrobiene, antifungice, vermifuge şi diuretice [9-11].

Implicată în decarboxilarea acizilor α cetonici în sinteza acidului asparagic şi în transformările unor aminoacizi, biotina este un factor alimentar indispensabil pentru om, prezent în inflorescenţele de levănţică.



Biotina

Influorescenţele de levănţică conţin acizi graşi, oleanolic şi ursolic [12], herniarină, luteolină [2], pe lângă aminoacizi [13], ceruri, biotină şi vitamina C [14], derivaţi cumarinici şi antocianici [15]. Lucrări recente semnalează un pigment albastru obţinut din culturi celulare de levănţică [16]. Toate aceste principii active determină multiplele sale utilizări în farmacie, cosmetică ca şi în alte industrii.

Toţi aceştia conferă preparatelor din levănţică proprietăţi tonifiante asupra organismului, de îmbunătăţire a circulaţiei sangvine periferice, determinând utilizarea lor în băi reconfortante şi sedative.

Lucrări recente semnalează existenta unui pigment albastru obţinut în culturile celulare de levănţică.

Multiplele principii active existente în levănţică determină numeroase utilizări în farmacie cosmetică şi în alte industrii.

Bibliografie

1. CIULEI, I., GRIGORESCU, E., STĂNESCU, U., Plante Medicinale, Fitochimie şi Fitoterapie, **2**, Ed. Medicală Bucureşti, 1993
2. PĂUN, E., Sănătatea Carpaţilor - Farmacia din cămin, Ed. F&Stil Commerce, Bucureşti, 1993
3. *** Chem. Abstr., **123**, 81817c
4. *** Chem Abstr., **123**, 18014a
5. *** Chem. Abstr., **111**, 230138b
6. *** Chem. Abstr., **111**, 230158b
7. *** Chem. Abstr., **122**, 155420j
8. *** Chem. Abstr., **122**, 63960w
9. *** Chem. Abstr., **96**, 3536x
10. *** Cem. Abstr., **102**, 106670u
11. *** Cem. Abstr., **113** , 165123g
12. *** Cem. Abstr., **97**, P 115321 a
13. *** Cem. Abstr., **114**, 244265d
14. *** Cem. Abstr., **102**, 110173r
15. *** Cem. Abstr., **103**, 119958d
16. *** Cem. Abstr., **115**, P 69848t

POLICOLOR s.a.

UNIVERSUL CULORILOR ÎNTR-UN SINGUR NUME

Vã oferã o gamã variatã de produse de înaltã calitate

RASINI SINTETICE :
- ALCHIDICE
- ALCHIDICE MODIFICATE
- POLIESTERICE NESATURATE
- POLIESTERICE SATURATE
- ACRILICE
- ACRILICE MODIFICATE
- EPOXIDICE
- EPOXIDICE MODIFICATE
- DURE (PE BAZÃ DE COLOFONIU)
- POLIAMIDICE
- POLIAMIDOAMINICE
- AMINO- SI FENOLFORMALDEHIDICE

CONSULTANTÃ TEHNICÃ GRATUITÃ
DETALII SUPLIMENTARE LA :
TEL. (01) 6306003
TEL. (01) 6305730 / 1396,1397,1193

NOU

PRODUSE DE ACOPERIRE PENTRU :
- INDUSTRIA LEMNULUI
- ELECTROTEHNICÃ SI APARATURÃ ELECTROCASNICÃ
- INDUSTRIA NAVALÃ
- CONSTRUCTII CIVILE SI INDUSTRIALE
- INDUSTRIA CHIMICÃ
- AMBALAJE METALICE
- REPARATII AUTO
- INDUSTRIA DE AUTOVEHICULE
- REPARATII CASNICE

CERNELURI POLIGRAFICE :
- PENTRU TOATÃ GAMA DE SUPORTURI
- PENTRU TOATE PRODUSELE SI UTILAJELE DE IMPRIMARE

POLICOLOR s.a.

ROMÂNIA - BUCURESTI - SECTOR 3, BDUL. THEODOR PALLADY NR. 51
TEL. (01) 6305730; FAX (01) 3212272; TELEX : 10497 ; 12559

Pompe pentru lichide agresive din punct de vedere chimic, lichide incarcate cu particule si lichide cu vascozitate mare... acum intr-un singur nume... VERDER

VERDER ROMANIA S.R.L. satisface toate cerintele in domeniul pomparii.
Noi va oferim toate beneficiile Grupului European VERDER, cu 35 ani de experienta in pompe si ...mult mai mult. Pompele confectionate in fabricile noastre, insotite de expertiza tehnica, va pot oferi solutia tehnica ideala la toate problemele cu care va confruntati.
Toate acestea intr-o singura companie:

VERDER

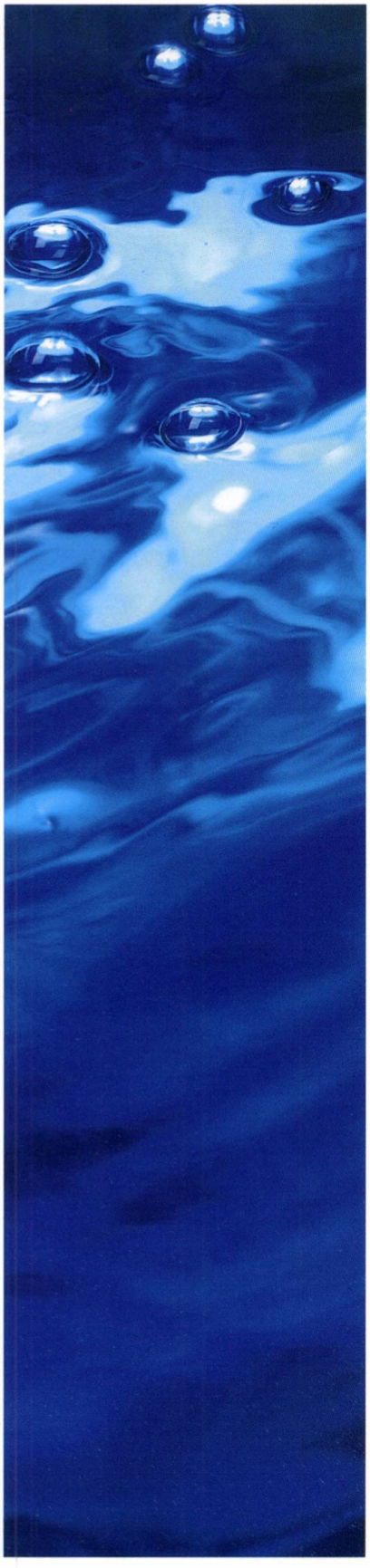
VERDER Romania s.r.l.
Soseaua Viilor no. 79
Sector 5, Bucuresti, Romania
Tel.: 40 1-335 45 92
Fax: 40 1-337 33 92

A - Wien: 0222-8651074-0
B - Temse-Elversele: 052-46 23 55
CZ - Praha: 02-6603 21 17
D - Haan: 02129/9342-0
F - Eragny s/Oise: 01-34 64 31 11

GB - Leeds: 0113-222 02 50
N - Tistedal: 47-69 19 22 77
NL - Vleuten: 030-6779211
PL - Wroclaw: 071-72 61 58

VERDER

Programul de livrari VERDER Romania



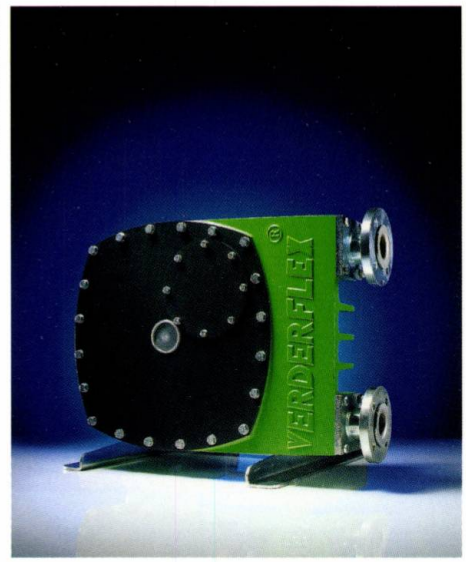
Solutions
in Pumping
technology

Pompe peristaltice industriale VERDERFLEX

Se utilizeaza pentru transvazarea si dozarea fluidelor, suspensiilor si pastelor vascoase, abrazive si corozive. Singura parte componenta a pompei in contact cu lichidul este furtunul.

Debitul:	0,04 l/min pana la 80 m^3/h
Presiunea:	pana la 15 bar
Diametrul furtunului:	10; 15; 25; 32; 40; 50; 65; 80; 100; 125 mm
Materialul furtunului:	cauciuc natural (negru sau alb), EPDM, Buna. VERDERpren, silicon, tygon, fluran (viton)

VERDERFLEX

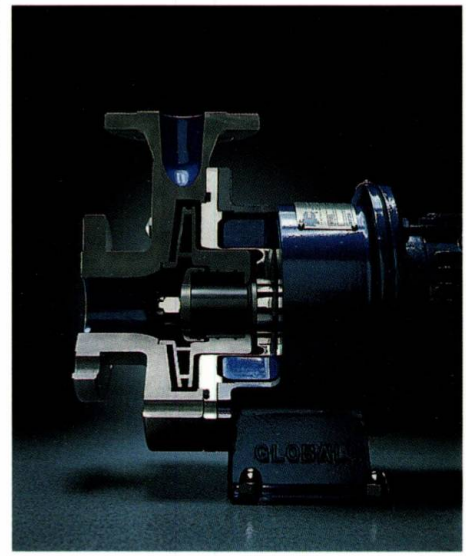


Pompe centrifugale cu cuplaj magnetic VERDERMAG

Sunt utilizate in special pentru vehicularea acizilor, lesiilor si solventilor, cat si pentru fluide toxice sau radioactive.
Pompele din otel special sunt folosite deasemeni pentru un sistem de presiuni inalte si temperaturi de pana la 450^0.
Pompele au o constructie speciala, fiind echipate cu cuplaj magnetic, ceea ce elimina etansarile dinamice si, implicit, pierderile de lichid.

Debitul:	maxim 130 m^3/h
Inaltimea de pompare:	circa 100 m
Materialul	
Mase plastice:	PP, ETFE
Otel inoxidabil:	1.4571, 1.4401, Hastelloy C 276
Fonta.	

VERDERMAG



VERDERMIX mixere statice si dinamice

Se utilizeaza pentru amestecari si omogenizari ale lichidelor vascoase si corozive.

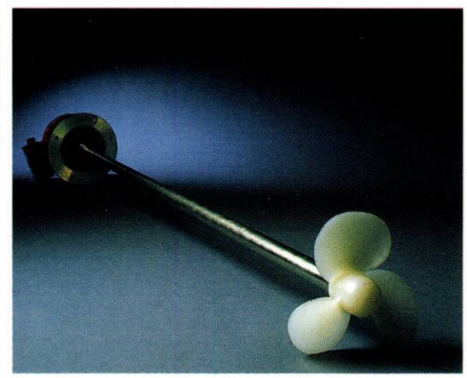
Mixere statice

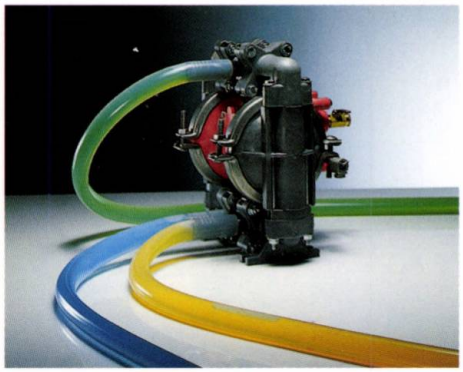
Diametrul nominal:	15 - 200 mm
Lungimea:	72 - 9267 mm

Mixere dinamice

Puterea electrica:	0,18 - 90 kW
Lungimea arborelui:	pana la 8000 mm

VERDERMIX





VERDERAIR

Pompe cu dubla membrana actionate cu aer comprimat VERDERAIR

Se utilizeaza pentru transferul fluidelor si suspensiilor corozive si/ sau abrazive, precum si al celor vascoase.

Debitul:	0-60 m^3/h
Presiunea:	pana la 7 bar
Marimea constructiei:	1/2"; 3/4", 1"; 1 1/4; 1 1/2; 2"; 3"
Materialul	
Mase plastice:	PP, PVDF, PE, PTFE
Metal:	Aluminiu, fonta, otel inoxidabil

VERDERGEAR

Pompe cu roti dintate VERDERGEAR

Se utilizeaza pentru transvazarea fluidelor usor vascoase sau cu vascozitate minima, corozive sau toxice.

Debitul:	de la 5 ml/min la 9000 l/h
Presiunea:	7 bar pana la 16 bar
Marimea constructiei:	1/8"; 1/4"; .... 2 1/2"
Materialul	
Carcasa:	otel inoxidabil
Rotile dintate:	material plastic/metal

DOZATOARE

ProMinent Pompe dozatoare

Pompele dozatoare se impart, din punct de vedere constructiv, in doua mari categorii, si anume:

1. Pompe dozatoare cu membrana.
2. Pompe dozatoare cu piston.

Din punct de vedere al actionarii, pompele dozatoare sunt actionate

- cu solenoid
- cu motor

Caracteristici tehnice:

Debitul:	0-1500l/h pentru fiecare cap de pompare
Presiunea:	pana la 320 bar
Reglaj:	manual sau automat
Materialul:	
Capul de pompare:	polipropilena, PVC, plexiglas, teflon, otel inoxidabil (in functie de agresivitatea chimica a lichidului).

Programul de livrari RETSCH / VERDER

Aparatura de pregatire a probelor pentru laboratoare si industrie.

Grupul VERDER

Grupul Verder este un holding ce cuprinde companii de productie si de comercializare, localizate in multe tari din Europa.
In decursul timpului, Grupul si-a deschis filiale in Belgia, Germania, Anglia, Franta, Olanda, Austria, Romania, Republica Ceha, Ungaria si S.U.A.
Activitatea companiei VERDER a inceput in anul 1959, in Olanda, avand in momentul de fata o cifra de afaceri de aproximativ 100 milioane DM.

Pe langa fabricarea unor produse de marca, Grupul reprezinta circa 25 de furnizori renumiti.

Domeniile principale de activitate ale Grupului sunt:

- Industria chimica si petrochimica
- Industria alimentara
- Industria farmaceutica
- Constructii
- Cercetare si laborator

Ca furnizori pentru industrie, VERDER va ofera:

- Transportul si tratarea lichidelor
- Transportul si dozarea pulberilor
- Tehnologia maselor plastice.

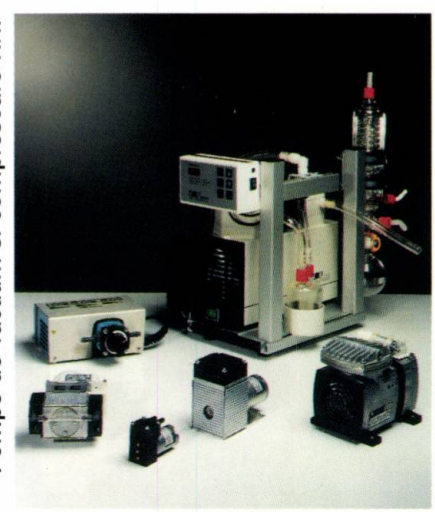
In cadrul Grupului a luat fiinta in anul 1994 VERDER ROMANIA.
Activitatea principala a firmei VERDER ROMANIA consta in comercializarea urmatoarelor produse:

- Pompe pentru transvazarea si dozarea lichidelor agresive chimic
- Pompe pentru transvazarea si dozarea lichidelor incarcate cu particule
- Pompe pentru transvazarea si dozarea lichidelor cu vascozitate mare
- Aparate de laborator pentru granulometrie
- Pompe de vacuum si compresoare.

Masina de sitat

Divizor de probe si alimentator vibrator

Pompe de vacuum si compresoare KNF



VERDER

VERDER Romania s.r.l.
Soseaua Viilor no. 79
Sector 5, Bucuresti, Romania
Tel.: 40 1-335 45 92
Fax: 40 1-337 33 92

A - Wien: 0222-8651074-0
B - Wijnegem: 03-326 33 36
CZ - Praha: 02-6603 21 17
D - Haan: 02129/9342-0
F - Eragny s/Oise: 01-34 64 31 11

GB - Leeds: 0113-244 6111
N - Tistedal: 47-69 19 22 77
NL - Vleuten: 030-6779211
PL - Wroclaw: 071-72 61 58

01/97

SOCIETATEA COMERCIALA
"TURNU" - S.A.
TURNU MĂGURELE

TEL. (047)412620,411320 - FAX (01)3123693

UNA DIN MARILE UNITAŢI PRODUCĂTOARE DE INGRĂŞĂMINTE CHIMICE DIN ROMÂNIA CU PESTE 30 DE ANI ACTIVITATE ÎN DOMENIU.

PRODUCE SI COMERCIALIZEAZA :

- ACID SULFURIC TEHNIC
- ACID FOSFORIC TEHNIC
- ACID AZOTIC
- SARURI DE FLUOR
- SULFAT DE ALUMINIU
- INGRASAMANT FOLIAR
- AMONIAC TEHNIC
- AZOT LICHID
- OXIGEN TEHNIC
- UREE
- AZOTAT DE AMONIU
- NITROCALCAR GRANULAT SI PERLAT
- INGRASAMINTE COMPLEXE CU SOLUBILITATE TOTALA IN APA (DAP, NP si NPK)
- INGRASAMINTE COMPLEXE CU SOLUBILITATE PARTIALA IN APA (NITROFOSFATI , NP si NPK)

- PARTENER DE INCREDERE IN AFACERI CU FIRME DIN PESTE 50 DE TARI
- AMPLASAMENT IDEAL - POSIBILITATEA UNUI TRANSPORT FLUVIAL
- OFERA LA EXPORT MARI CANTITATI DE :

  - UREE
  - NITROCALCAR
  - INGRASAMINTE COMPLEXE

NU EZITATI SA NE CONTACTATI !
ADRESA NOASTRA ESTE:
S.C. TURNU S.A.
TURNU MAGURELE
STR. PORTULUI, NR. 1, COD 0750
TELEORMAN

NOU !

Ferestre şi uşi din PVC "RAMPLAST 2000" pentru construcţii
Profile pentru ferestre şi uşi din PVC
Panouri din PVC "PANPLAST" pentru construcţii
Panouri "OLTPAN" tip sandwich (foaie de tablă + poliuretan) pentru construcţii

OLTCHIM

vă oferă:

- policlorură de vinil suspensie (PVC-s)
- policlorură de vinil granule
- oxoalcooli (octanol, *n*-butanol, *iso*-butanol)
- solvenţi cloruraţi (percloretilenă, tetraclorură de carbon, clorură de etil, metil cloroform)
- hidroxid de sodiu (soluţie 50%, solid şi fulgi)
- apă oxigenată
- polieteri
- tiocoli polisulfidici
- ambalaje COEx de 1 litru şi 5 litri
- ambalaje COEx pentru pesticide
- produse fitosanitare pentru agricultură (insecticide, fingicide, erbicide şi acaricide)
- produse pentru tratarea seminţelor
- produse avicole
- nutreţuri combinate şi furaje concentrate
- conserve din carne
- conserve din legume şi fructe
- băuturi răcoritoare
- concentrate din fructe

OLTCHIM ROMANIA

Rm .Vâlcea; Str. Uzinei nr.1;
tel 050 / 736101 - 5; 050 / 730001 - 5; fax 050 / 735030; 050 / 730877